

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND

DRITTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „**Zeitschrift für analytische Chemie**“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostensatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 140	Inhaltsverzeichnis.	Heft 3
	Originalabhandlungen.	Seite
Ebert, G., Ergebnisse einiger Reinheitsprüfungen mit Hilfe der dielektrometrischen Analyse		161
Specker, H., und H. Hartkamp, Die analytische Verwendung der Alginsäure als Kationenaustauscher		167
De Sousa, A., Die Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Anwesenheit von Molybdän		170
Baron, H., Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β -Nitroso- α -naphthol		173
Meyer, R., Die Bestimmung von Hydrazinen und Aldehyden sowie deren Sulfonsäuren mittels G-Orange und Chromazonrot A als Indicatoren . .		184
Kolšek, J., Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Yohimbin. Mit 2 Textabbildungen		186
Reichard, O., Die Kaliumbestimmung in Wein. Ein Beitrag zur Neubearbeitung der amtlichen Vorschriften. Mit 6 Textabbildungen.		188

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Direktor: Prof. Dr. med. et phil. ERICH STRACK).

Ergebnisse einiger Reinheitsprüfungen mit Hilfe der dielektrometrischen Analyse.

Von
GOTTHOLD EBERT.

(Eingegangen am 12. August 1953.)

Unterschiede zwischen dem angegebenen und dem tatsächlichen Reinheitsgrad von Chemikalien können die chemischen Arbeiten recht empfindlich stören. Um derartigen Zwischenfällen vorzubeugen, wurden laufend Reinheitsprüfungen unserer Substanzen durchgeführt. Sie verlangten sichere und wenig zeitraubende Untersuchungsverfahren. Physikalisch-chemische Methoden erfüllen bekanntlich diese Anforderungen häufig besser als rein chemische. In sehr vielen Fällen ist die Dielektrizitätskonstante ein ausgezeichnetes Reinheitskriterium. Auf der Messung der DK zum Zwecke der Reinheitskontrolle, der Analyse von — vorwiegend — binären Gemischen, zu reaktionskinetischen Untersuchungen und dergleichen beruht die dielektrometrische (DK) Analyse¹. Sie eignet sich auf Grund ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit, die Verf. in längerer Zusammenarbeit mit F. OEHME auf sehr verschiedenartigen Gebieten erprobt hat, für zahlreiche Substanzen, um deren Einheitlichkeit nachzuprüfen.

Die von L. EBERT¹ zuerst beschriebene „verschärfte Siedeanalyse“ verbindet die Reinheitskontrolle mit der unter Umständen notwendigen Reinigung durch fraktionierte Destillation in sehr glücklicher Weise. Hierbei wird die DK des Destillats in einer an den absteigenden Kühler angeschlossenen Meßzelle während der Destillation laufend kontrolliert. Dieses Verfahren wurde auch bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Reinheitsprüfungen angewandt.

Ein weiterer und wesentlicher Anlaß zu dieser Arbeit war die Feststellung, daß die in der Literatur angegebenen Dielektrizitätskonstanten unter stark wechselnden äußeren Bedingungen (Temperatur, Meßfrequenz) festgelegt worden sind und durch die oft fehlende Reinheitsangabe der untersuchten Stoffe von nur beschränkter Brauchbarkeit sind. Besonders unsicher erschienen ältere Messungen, die mit Hilfe von Dezimeterwellen angestellt wurden, da sich hier Dispersionserscheinungen der DK bemerkbar machen. Diese Unstimmigkeiten erschweren naturgemäß die Arbeit oft erheblich. Es ist besonders im Hinblick auf die zunehmende

praktische Anwendung der DK-Analyse^{1-10, 12-18} dringend notwendig, die Dielektrizitätskonstanten unter einheitlichen Bedingungen festzulegen.

Von den in Tab. I aufgeführten Substanzen wurde etwa die Hälfte der verschärften Siedeanalyse unterworfen. Die übrigen waren bereits anderweitig als sehr rein bekannt, so daß eine vorherige Reinigung entbehrlich erschien.

Als Meßgerät diente ein DK-Meter nach OEHME¹² der Firma Küstner, Dresden, und ein Eigenbaugerät, die beide auf der Frequenz von 7050 kHz ($\lambda = 42,5$ m) arbeiteten. Die Temperatur betrug $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Die Messungen, die sämtlich in einer an einen Thermostaten angeschlossenen Doppelmantelzelle vorgenommen wurden, konnten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3\%$ durchgeführt werden und waren gut reproduzierbar. Hinsichtlich der Genauigkeit von DK-Messungen sei auf die Arbeit von RUST¹⁶ verwiesen. Dort wurde nachgewiesen, daß die Angabe der dritten Dezimale durch einen Gasgehalt der Substanz erheblich verfälscht werden kann und bei derartigen Genauigkeitsangaben eine Entgasung des Stoffes, z. B. durch Ultraschall, erforderlich ist. Zur verschärften Siedeanalyse wurde eine 60 cm lange HEMPEL-Kolonne mit DIMROTH-Kühler und DK-Meßzelle (vgl.^{1, 3, 15}) verwendet.

Unter den untersuchten Stoffen zeichnet sich das Dimethylanilin „frei von Monomethylanilin“ der Firma Merck durch besondere Reinheit aus. Es kann als DK-rein und damit als Eichflüssigkeit empfohlen werden. Der ermittelte Wert von 5,10 stimmt mit dem von H. SCHLUNDT²⁷ veröffentlichten (5,07) recht gut überein und liegt in der Fehlergrenze beider Methoden. Sehr befriedigend war ebenfalls das Ergebnis bei Benzoylchlorid, „reinst“, α -Picolin, „reinst“, und Äthylbromid, „reinst“*. Das letzte kann als beinahe „dielektrisch rein“ bezeichnet werden. Das gleiche gilt für Methylal, „für wissenschaftliche Zwecke“**. Chloressigsäureäthylester***, „für wissenschaftliche Zwecke“, war bedeutend weniger rein. Es mag sein, daß dieser Ester sich während der Aufbewahrung zersetzt hatte. Die DK des verschärft gereinigten Esters beträgt 12,6. Auch der Acetessigester, „reinst, für wissenschaftliche Zwecke“***, enthielt in erheblichem Maße Verseifungsprodukte. Die DK des mit Hilfe der verschärften Siedeanalyse gereinigten Esters beträgt 16,5 in Übereinstimmung mit K. L. H. MOLL²¹, der 16,6 fand. Beide Werte liegen noch innerhalb der Fehlergrenze. Triäthylamin „rein“* war in etwas höherem Maße verunreinigt. Für gesteigerte Ansprüche ist es jedoch nochmals fraktioniert gut zu benutzen.

Durch die Angabe eines Siedebereiches bei Salicylaldehyd*** mit der Bezeichnung „Reagens auf Ketonranzigkeit der Fette nach TÄUFEL u. THALER“ (Kp. $192-194^{\circ}\text{C}$), ist bereits ausgedrückt, daß dieser Stoff zwar sicher für den angezeigten und auch noch für manchen anderen Verwendungszweck gut brauchbar ist, aber keinesfalls einen sehr hohen Reinheitsgrad aufweist. Das Resultat der verschärften Siedeanalyse zeigt das ganz

* Herstellerfirma: Laborchemie Apolda.

** Herstellerfirma: VEB Schering Berlin-Adlershof.

*** Herstellerfirma: Schering-Kahlbaum, Berlin.

Tabelle 1. Temperatur: 20°C, Meßfrequenz 7050 kHz ($\lambda = 42,5$ m), $\lambda_{\infty} = > 10^4$ cm, Meßgenauigkeit $\pm 0,3\%$.

Substanz	DK, Reinheitsgrad bzw. Reinigungsoperation	Herstellerfirma	Literaturwert der DK	t° C	λ (in Metern)	Autor
Acetessigester	16,5 verschärfte Siedeanalyse	Schering-Kahlbaum-AG.	16,6	20	301	K. L. H. MOLL ²¹
Amylbromid, iso-	6,15 verschärfte Siedeanalyse	unbekannt	5,98	23,2	600	W. O. BAKER u. CH. P. SMYTH ¹⁹
Amylnitrit, iso-	9,30 DAB 6	Merck & Co.	—	—	—	—
o-Anisidin	5,85 reinst	R. Schering	—	—	—	—
Äthylbromid	9,50 verschärfte Siedeanalyse	Laborechemie Apolda	9,5	20	—	P. WALDEN ²³
Benzoylchlorid	22,9 verschärfte Siedeanalyse	Laborechemie Apolda	—	—	—	—
Benzylalkohol	13,4 e toluole (aus Toluol)	Merck & Co.	13,4 10,8 $\pm$ 0,2 13,0 16,3	20 21 20 21	301 0,73 ∞ ∞	K. L. H. MOLL ²¹ P. DRUDE ²² P. WALDEN ²³ K. F. LÖWE ²⁴
Benzylchlorid	6,80 reinst, f. wiss. Zwecke	R. Schering	—	—	—	—
Brombenzol	5,30 reinst	Schering A.G.	5,2 5,3 5,397 $\pm$ 0,005	20 20 25	∞ 0,75 300	P. WALDEN ²³ A. AUGUSTIN ²⁵ I. W. WILLIAMS u. J. J. KROHMA ²⁶
Chinolin	9,30 reinst, Erg. B. 5	Schering A.G.	8,8	21	0,84	H. SCHLUNDT ²⁷
Chloranilin, ortho-	8,05 reinst	Schering-Kahlbaum-AG.	—	—	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	DK, Reinheitsgrad bzw. -Reinigungsoperation	Herstellerfirma	Literaturwert der DK	t° C	λ (in Metern)	Autor
Chloranilin, meta-	12,2 reinst	Schering-Kahlbaum- AG.	—	—	—	—
Chloressigsäure- äthylester	12,5 verschärfte Siedeanalyse (reinst)	Schering-Kahlbaum- A. G.	—	—	—	—
Dichlorbenzol, ortho-	9,50 o-Dichlorbenzol „Kahlbaum“	Schering-Kahlbaum- AG.	—	—	—	—
Dimethylanilin	5,10 verschärfte Siedeanalyse (frei von Mono- methylanilin)	Merck & Co.	5,07	20	0,84	H. SCHLUNDT ²⁷
Jodbenzol, mono-	4,60 reinst	Schering-Kahlbaum- AG.	—	—	—	—
Methylal	3,28 verschärfte Siedeanalyse	VEB Schering	2,7	20	0,73	P. WALDEN ²³
Octanol, sek. n-	8,05 verschärfte Siedeanalyse	Merck & Co.	3,4	18	0,91	W. RUDOLPH ²⁸
Paraldehyd	14,6 DAB 6	R. Schering	14,8	20	301	K. L. H. MOLL ²¹
Picolin α	10,0 verschärfte Siedeanalyse	Laborchemie Apolda	9,8	20	0,84	H. SCHLUNDT ²⁷
Salicylaldehyd	18,5 verschärfte Siedeanalyse	Schering-Kahlbaum- AG.	18,6 13,9	20 20	301 0,73	K. L. H. MOLL ²¹ P. WALDEN ²⁹
Trimethylamin	2,40 verschärfte Siedeanalyse	Laborchemie Apolda	3,15	20	0,84	P. WALDEN ²⁹

eindeutig. Die DK der Ausgangssubstanz betrug 17,2, die der gereinigten 18,5.

Auf diese Weise konnte auch zwischen den in STAUDE („Physikalisch-chemisches Taschenbuch“) angegebenen DK-Werten von 13,9 und 18,6 entschieden werden. P. WALDEN²⁹ führte seine Messungen in einem Frequenzgebiet aus, in dem Salicylaldehyd bereits eine starke DK-Dispersion zeigt. Der von K. L. H. MOLL bei 301 m Wellenlänge mit dem „Dielkometer“ nach L. EBERT u. E. WALDSCHMIDT der Firma Haardt & Co. ermittelte Wert von 18,6²¹ stimmt mit dem vom Verf. gefundenen nahezu überein.

Eine interessante Erscheinung wurde an sek. n-Octanol* (ohne Reinheitsangabe) beobachtet. Während sich normalerweise bereits recht geringe Wassergehalte infolge der hohen DK des Wassers (= 80) durch eine DK-Erhöhung bemerkbar machen, hat wasserhaltiges Octanol eine niedrigere DK als wasserfreies. WEST, BURKHALTER u. SENISE³⁰ fanden ein gleiches Verhalten bei Butyl-, Amyl- und Hexylalkoholen. Interessant ist die Gegenüberstellung der dort veröffentlichten Kurven, die auf eine Strukturabhängigkeit des Effekts hinzuweisen scheinen.

In einer früheren Arbeit haben F. OEHME u. G. EBERT¹⁴ ähnliche Erscheinungen an Glycerin-Wassergemischen festgestellt, und zwar hat die DK derartiger Mischungen bei 10% Glyceringehalt ein Maximum von 82,5; sie ist also dort höher als die des reinen Wassers (= 80); die DK des Glycerins beträgt 44,0.

Die Ursache dieses „dielektrischen Paradoxons“ könnte in der Überlagerung zweier Effekte zu suchen sein: Glycerin-Wassergemische über 10% Glyceringehalt haben einen positiven Temperaturkoeffizienten der DK, während Wasser einen negativen T-Koeffizienten aufweist¹⁴. Da Glycerin-Wassergemische kein Maximum der Viscositätsisothermen besitzen³¹, scheidet in diesem Falle eine solche Erklärungsmöglichkeit aus. Sie kommt jedoch bei anderen Alkoholen durchaus in Betracht, da an Gemischen von Wasser mit Alkoholen derartige Maxima beobachtet wurden. Entsprechend diesen Maxima der Zähigkeitsisothermen dürfte auch die Grenzfrequenz der Dispersion der DK nach niedrigeren Frequenzen hin verschoben sein. Untersuchungen über diese Zusammenhänge bei Alkoholen werden gegenwärtig unternommen. Es ist durchaus zu erwarten, daß ein ähnliches Verhalten wie bei den erwähnten Stoffen häufiger als bekannt vorkommt, bisher aber durch Bestimmung zu weniger Eichpunkte und zu großzügiger graphischer Interpolation übersehen wurde.

Die DK des sek. n-Octanols wurde mit 8,05 erwartungsgemäß erheblich höher gefunden als W. RUDOLPH²⁸ mit 3,4 angegeben hat. Dieser Autor führte seine Messungen bei 0,91 m Wellenlänge durch. In diesem Frequenzgebiet weisen aber Alkohole bereits Dispersion auf.

* Herstellerfirma: Merck, Darmstadt.

Von den übrigen, nicht einer weiteren Reinigung unterzogenen Stoffen sei zunächst der Benzylalkohol* hervorgehoben, für den die gleiche DK wie die von K. L. H. MOLL veröffentlichte ermittelt wurde, nämlich 13,4. Der DRUDESche Wert²³ von 10,8 kommt wahrscheinlich durch Dispersion, der von LÖWE²⁴ — 16,3 — durch teilweise Oxydation des benutzten Benzylalkohols zu Benzaldehyd zustande.

Die gute Übereinstimmung der DK von Brombenzol, „reinst“, und Par-aldehyd, DAB 6*, mit den Literaturwerten sei ebenfalls erwähnt (s. Tab. 1).

Zusammenfassung.

Zur Reinheitsprüfung verschiedener Stoffe wurde die DK-Analyse mit Hilfe der verschärften Siedeanalyse mit gutem Erfolg angewendet. Dabei konnte gleichzeitig eine Überprüfung der in der Literatur angegebenen Dielektrizitätskonstanten dieser Substanzen vorgenommen werden. An sek. n-Octanol wurde eine niedrigere DK des wasserhaltigen Produktes gegenüber dem trockenen beobachtet. Die Ursachen dieser Erscheinung sind offenbar nicht die gleichen, wie bei den früher an Glycerin-Wasser-mischungen beobachteten Abweichungen vom Normalen ähnlicher Art.

Literatur.

- ¹ EBERT, L.: Angew. Chem. **47**, 305 (1934); vgl. diese Z. **100**, 199 (1935). — ² EBERT, L., u. E. WALDSCHMIDT: Chem. Fabrik **1934**, 180. — ³ BÜLL, R.: VDI. Z. Ver. dtsh. Ing. **79**, 133 (1935). — Angew. Chem. **49**, 662 (1936); vgl. diese Z. **110**, 448 (1937). — ⁴ BÜLL, R., u. O. ZWECKER: Chemiker-Ztg. **58**, 801 (1934); vgl. diese Z. **103**, 123 (1935). — ⁵ KOWALEW, T. G., u. W. W. ILLARIONOW: J. prakt. Chem. **135**, 305, 327 (1932); vgl. diese Z. **96**, 77, 79 (1934). — ⁶ CHRÉTIEN, A.: C. R. Acad. Sci. Paris **192**, 1385 (1931); vgl. diese Z. **96**, 333 (1933). — ⁷ HELLER, H., u. H. CLEVER: Seifensieder-Ztg. **65**, 820, 839 (1938); vgl. diese Z. **125**, 66 (1941). — ⁸ HOLZMÜLLER, P.: Physik. Z. **42**, 281 (1941). — ⁹ KLEINKE, E.: Physik. Z. **36**, 565 (1936). — ¹⁰ BRUGGEMANN, D. A. G.: Naturwissenschaften **21**, 577 (1933). — ¹¹ GRÜNEISEN, E., u. E. GIEBE: Physik. Z. **13**, 1097 (1912). — ¹² OEHME, F., u. S. WOLF: Chem. Technik **2**, 216 (1950). — ¹³ OEHME, F.: Chem. Technik **2**, 349 (1950). — ¹⁴ OEHME, F., u. G. EBERT: Pharmazie **5**, 471 (1951). — ¹⁵ OEHME, F.: Chem. Technik **3**, 171 (1951). — ¹⁶ RUST, H. H.: Angew. Chem. **63**, 43 (1951). — ¹⁷ SCHMID, J.: Pharmazie **8**, 59 (1953). — ¹⁸ OEHME, F., u. G. EBERT: Chem. Technik **5**, 363 (1953). — ¹⁹ BAKER, W. O., u. CH. P. SMYTH: J. Amer. chem. Soc. **61**, 8, 2063 (1939). — ²⁰ TURNER, B. B.: Z. physik. Chem. **35**, 385 (1900). — ²¹ MOLL, K. L. H.: Kolloidehem. Beih. **49**, 1 (1939). — ²² DRUDE, P.: Z. physik. Chem. **23**, 267 (1897); Wied. Ann. **64**, 131 (1898); Ann. Physik **8**, 336 (1921). — ²³ WALDEN, P.: Z. physik. Chem. **70**, 569 (1910). — ²⁴ LÖWE, K. F.: Wied. Ann. **66**, 390, 582 (1898). — ²⁵ AUGUSTIN, A.: Diss. Leipzig 1898. — ²⁶ WILLIAMS, I. W., u. J. J. KRCHMA: J. Amer. chem. Soc. **62**, 62 (1940). — ²⁷ SCHLUNDT, H.: J. physik. Chem. **5**, 157, 503 (1901). — ²⁸ RUDOLPH, W.: Diss. Leipzig 1911. — ²⁹ WALDEN, P.: Z. physik. Chem. **46**, 103 (1903). — ³⁰ WEST, PH. W., T. S. BURKHALTER u. P. SENISE: Analyt. Chemistry **24**, 1250 (1952). — ³¹ HERZ u. WEGENER, MÜLLER u. SHEELY, STAUDE: Physik.-chem. Taschenbuch.

G. EBERT, Leipzig, Physiol.-chem. Institut der Universität.

* Herstellerfirma: Schering-Kahlbaum, Berlin.

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund.

Die analytische Verwendung der Alginsäure als Kationenaustauscher.

Von

H. SPECKER und H. HARTKAMP.

(Eingegangen am 12. August 1953.)

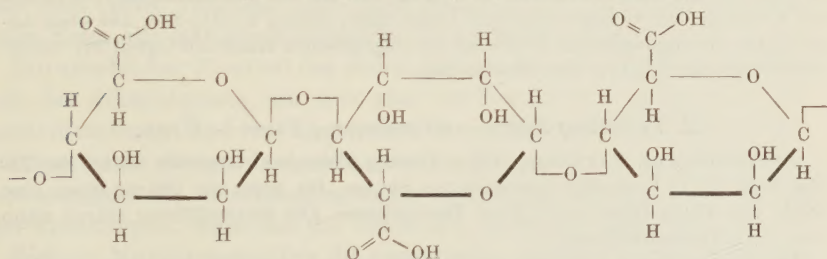
Die heute üblichen Ionenaustauscher zur Kationentrennung in der anorganischen Analyse beruhen fast ausschließlich auf hochpolymeren Kunstharzen. Sie enthalten SO_3H -, COOH - oder phenolische OH -Gruppen. Ihre Bedeutung zur Trennung der Lanthaniden, Actiniden und anderer schwer trennbarer Kationen ist allgemein bekannt¹.

Wir wurden durch Beobachtungen bei der technischen Verwendung von Alginsäure angeregt, die Alginsäure als Kationenaustauscher für analytische Trennungen zu benutzen.

Die im technischen Betrieb als sehr störend empfundene Selektivität gegenüber Eisen(III)-Ionen war der Ausgangspunkt unserer ersten Untersuchungen.

Wir beschränkten uns zunächst aus einer gegebenen Problemstellung im Rahmen der Forschungsarbeiten unseres Instituts auf die Abtrennung des Eisens von anderen Kationen. Weitere Versuche ergaben, daß die Anwendbarkeit dieses neuen Ionenaustauschers keineswegs auf die Abtrennung des Eisens beschränkt ist.

Darstellung der Alginsäure (Polymannuronsäure).



Eine 1—2% ige Lösung von Natriumalginat läßt man durch eine Düse ($\varnothing$ 2,5—3 mm) in ein turbulent gerührtes Fällbad von 2 n Salzsäure fließen. Die dabei weiß ausfallende Alginsäure ist fast frei von Natrium. Die freie Säure wird anschließend mehrfach gewässert und danach weitgehend von Wasser befreit. Nach längerem Digerieren zuerst mit

Methanol und dann mit Aceton wird die Alginsäure bei 50° C getrocknet. Eine höhere Trocknungstemperatur ist zu vermeiden, da dann leicht Zersetzung unter Braunfärbung eintritt. Bei dieser Behandlungstemperatur bleibt die Alginsäure fast weiß. Nach dem Trocknen wird sie zerkleinert und gesiebt. Die Quellung ist bei so vorbehandelten Proben gering und nach 4stündigem Stehen unter Wasser beendet. Wir benutzten für unseren Alginaustauscher die Siebfraktion DIN 20 bzw. DIN 30. Auch bei dieser relativ kleinen Korngröße ist die Durchlaufgeschwindigkeit noch ausreichend. Der Alginaustauscher lag in allen Fällen in der H^+ — Form vor (s. später).

Versuchsergebnisse.

1. Trennung Eisen — Magnesium; Eisen — Nickel.

Tabelle 1.

Trennung Fe/x	vorgelegt (Fe + x) mg	gefunden x mg	Elutionsmittel	Eluat Fe-Gehalt
Fe ³⁺ /Mg ²⁺	50 + 50	49,79	250 ml 0,01 n Salzs.	n. nachweisbar
Fe ³⁺ /Mg ²⁺	100 + 50	49,87	200 ml 0,01 n Salzs.	n. nachweisbar
Fe ³⁺ /Mg ²⁺	100 + 20	19,97	200 ml 0,01 n Salzs.	n. nachweisbar
Fe ³⁺ /Mg ²⁺	100 + 10	10,04	250 ml 0,01 n Salzs.	Spur
Fe ³⁺ /Ni ²⁺	100 + 50	50,06	200 ml 0,02 n Schwefels.	Spur
Fe ³⁺ /Ni ²⁺	50 + 50	49,89	250 ml 0,02 n Schwefels.	Spur
Fe ³⁺ /Ni ²⁺	50 + 5	5,02	250 ml 0,02 n Schwefels.	Spur

Arbeitsvorschrift. Die Alginsäure (Korngröße Siebfraktion DIN 20) wurde in wäßriger Aufschlämmung in die Säule eingefüllt. Die Säulenhöhe betrug 30 cm, der Durchmesser 0,8 cm, Trockengewicht des Austauschers 3,4 g. — Das Ausgangsvolumen war in allen Fällen 100 ml, der pH -Wert 2—3. Die Durchlaufgeschwindigkeit der Ausgangslösung war 2 ml/min. — Eluiert wurde mit der in Tab. 1 angegebenen Menge Säure. Beim Eluieren steigerten wir die Durchlaufgeschwindigkeit auf 4 ml/min. Die Gesamtdauer der Trennungen betrug 2—2½ Std. Die oben angeführten Bedingungen zur Trennung der angegebenen Kationen legten wir vorher durch laufende Analyse des Eluates fest.

2. Trennung Eisen — Aluminium; Eisen — Uran.

Arbeitsvorschrift. Für Mengen unter 100 mg Eisen benutzten wir die bei der Fe-Mg- bzw. Fe-Ni-Trennung beschriebenen Säulen; für mehr als 100 mg Eisen eine Säule von 42 cm Höhe und 1,2 cm Durchmesser. Die Säulenfüllung betrug dann etwa 10 g Trockensubstanz.

Die abgemessenen Lösungen wurden auf 100 ml verdünnt, auf einen pH -Wert von 2 eingestellt und mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule geschickt. Bei größeren Eisenmengen (> 100 mg) läuft schon während der Belegung ein großer Teil Aluminium bzw. Uran durch die Säule hindurch. Der Rest wird dann mit der in der Tab. 2 angegebenen Säure eluiert, wobei wir auch hier die Durchlaufgeschwindigkeit der Eluiersäure auf 4 ml/min vergrößerten. Der Endpunkt der Trennung wurde durch Tüpfeln mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-

Papier festgestellt. Die Aluminiumbestimmung erfolgte als Al_2O_3 , die Uranbestimmung mit Oxin.

Tabelle 2.

Trennung Fe/x	vorgelegt (Fe + x) mg	gefunden x mg	Elutionsmittel	Eluat Fe in mg
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	50 + 24,7	24,5	500 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	50 + 50	50,03	500 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	100 + 50	50,2	400 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	100 + 20	20,1	400 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	200 + 50	49,0	300 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	200 + 10	9,9	300 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$	200 + 10	9,8	300 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	50 + 48,75	48,58	900 ml 2 n CH_3COOH	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	50 + 19,6	19,46	900 ml 2 n CH_3COOH	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	100 + 98,75	98,90	100 ml 0,1 n HCl	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	100 + 19,75	19,60	500 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	100 + 48,75	48,72	500 ml 0,02 n H_2SO_4	< 0,1
$\text{Fe}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$	200 + 19,75	19,40	80 ml 0,1 n HCl	0,2

Diskussion der Ergebnisse.

Man entnimmt aus den Tabellen 1 und 2, daß die nach der angegebenen Vorschrift hergestellte Alginsäure für Kationentrennungen sehr geeignet ist. Der neue Austauscher zeigt besondere Selektivität gegenüber Eisen(III)-Ionen. In dieser Eigenschaft ist er allen bisher benutzten Kationenaustauschern überlegen. Die analytisch umständlichen Trennungen Eisen-Aluminium und Eisen-Uran lassen sich sehr einfach durch Eluieren mit Säure durchführen. Die von R. KLEMENT² angegebene Methode, durch Kationenaustauscher Eisen und Uran zu trennen, ist umständlicher und erfordert mehr Aufwand. Von großem Vorteil ist auch die Farblosigkeit des Alginaustauschers. Die Trennung gefärbter Ionen auf der Säule läßt sich visuell verfolgen. Auf diese Weise erspart man sich, besonders beim Eisen, die ständige analytische Kontrolle des Eluates.

Ein erheblicher Nachteil des neuen Austauschers ist die Wasserlöslichkeit der Alkalialginate, der sich aber bei Vermeidung größerer Alkalikonzentrationen und in Gegenwart eines hinreichenden Säureüberschusses kaum störend bemerkbar macht. Wir benutzten bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen eine Säulenfüllung für mehr als 100 Trennungen, ohne daß die Säule sich merklich veränderte.

Weitere Mitteilungen über die analytische Anwendung des Alginaustauschers folgen in Kürze. Ferner sind wir zur Zeit damit beschäftigt, die Nachteile des Austauschers durch chemische Behandlung zu beheben*.

* Es muß einer späteren Diskussion vorbehalten bleiben, ob der Ausdruck „Austauscher“ das Verhalten der Alginsäure gegenüber Eisen(III)-Ionen richtig wiedergibt.

Zusammenfassung.

1. Eisen läßt sich durch Austausch an Alginsäure von anderen Kationen trennen.

2. Die Einfachheit der Trennungsoperationen ist in mehreren Fällen den bisher üblichen Austauschverfahren überlegen, besonders bei den Trennungen: Eisen-Uran und Eisen-Aluminium.

Wir danken Fräulein MATHILDE KUCHTNER für experimentelle Mitarbeit. Für die freundliche Überlassung von Proben verschiedener Alginsäuren sagen wir der Firma Wolff & Co., Walsrode, besonders Herrn Dipl.-Ing. WEINGAND, unseren besonderen Dank.

Literatur.

¹ Vgl. Sammelreferat: Diese Z. **133**, 203 ff. (1951). — SAMUELSON, O.: „Ion Exchangers in Analytical Chemistry“, Stockholm, New York 1952. — ² KLEMENT, R.: Z. Elektrochem. **57**, 212 (1953). Diskussionsbemerkungen.

Privatdozent Dr. H. SPECKER, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186. Bau 1.

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie, Instituto Superior Tecnico,
Lissabon.

Die Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Anwesenheit von Molybdän.

Von

ARTHUR DE SOUSA.

(Eingegangen am 20. August 1953.)

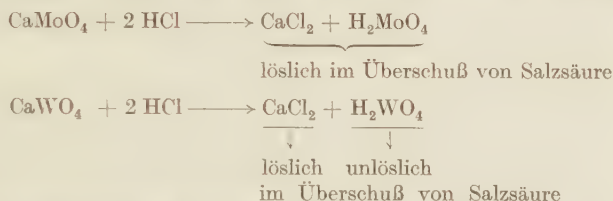
Es ist bekannt, daß die Trennung des Wolframs von Molybdän wegen der analogen Eigenschaften beider Metalle schwer ist, um so mehr, wenn kleinere Mengen Wolfram von viel größeren Mengen Molybdän getrennt werden sollen.

Die Methoden von HOMMEL¹, ROSE² und PÉCHARD³ sind in diesem Falle wegen der Schwierigkeiten der Trennung und der langen Dauer der Analyse nicht anwendbar. Wir haben für diesen Zweck eine einfachere und schnellere Methode ausgearbeitet.

Wird eine leicht alkalische Lösung eines Gemisches von Na_2MoO_4 und Na_2WO_4 zum Sieden gebracht und mit einer konzentrierten Calciumchloridlösung versetzt, so bilden sich nach einigen Minuten Siedens Calciummolybdat und Calciumwolframat, Verbindungen, die im Überschuß von Calciumchlorid unlöslich sind. Durch Erhitzen wird die Niederschlagsbildung beschleunigt, die beiden Calciumsalze sind grobflockig und leicht zu filtrieren. Calciummolybdat und Calciumwolframat sind

auch in kaltem Wasser unlöslich und können daher von den anderen löslichen Salzen gut befreit werden.

Die verschiedenen Löslichkeiten von CaMoO_4 und CaWO_4 in konzentrierter Salzsäure:



erlauben die vollige Trennung der Wolfram- und Molybdän-Verbindungen.

Der gelbe Niederschlag von Wolframsäure kann in einem Porzellan-filtriertiegel gesammelt und mit 1:1 verdünnter Salzsäure gewaschen werden, wodurch man ihn von allen Spuren Molybdänsäure und Calciumchlorid befreit. Hierauf kann der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Er wird nach dem Glühen als WO_3 gewogen.

Wägt man den Wolframsäureniederschlag schon nach dem Trocknen, so fallen die Resultate zu hoch aus. Offenbar hält der Niederschlag schwer zu verflüchtigendes Kristallwasser zurück. Bei 4–5stündigem Trocknen bei 120°C ergibt sich nur ein Gewichtsverlust von 1,10%. Der frisch gefällte Niederschlag von Wolframsäure ist teilweise in Wasser löslich. In der als Waschflüssigkeit verwendeten 1:1 verdünnten Salzsäure ist die Löslichkeit geringer. Nach 2stündiger Trocknung bei 100°C kann der Niederschlag ohne Gefahr mit reinem Wasser gewaschen werden. Der Wasserverlust des getrockneten Niederschlags beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz beträgt etwa 1,80%.

Wir haben diese Methode für verschiedene Molybdänerze und auch bei einigen Stahlproben mit zufriedenstellenden Ergebnissen angewendet. Molybdänerze enthalten fast immer kleine Mengen oder Spuren von Wolfram, die nach den üblichen Methoden bei dem Molybdän verbleiben und mitgewogen werden. Die Trennung und Bestimmung des Wolframs nach der beschriebenen Methode dauert 3–4 Std.

Arbeitsvorschrift.

Bei der Untersuchung von Erzen ist der Schmelzaufschluß der Behandlung mit Säure vorzuziehen. Man schmelzt 1 g des gepulverten Erzes mit etwa 3–4 g eines Gemisches von Natriumcarbonat und Natriumperoxyd. Dabei werden Molybdän und Wolfram zur höchsten Wertigkeitsstufe oxydiert und liegen in der Schmelze in Form der wasserlöslichen Salze Natriummolybdat und Natriumwolframat vor. Man löst die geschmolzene Masse in warmem Wasser und filtriert. Im Filtrat finden sich die oben genannten Salze und außerdem etwa vorhandenes Mangan und Vanadin als Permanganat und Vanadat. Diese stören die weiteren Vorgänge nicht.

Das Volumen des Filtrates samt Waschwässern soll etwa 100 ml betragen. Man bringt es zum Sieden und setzt tropfenweise konzentrierte Calciumchloridlösung zu. Zum Umrühren der Lösung darf man keinen Glasstab benutzen, weil sich der

Niederschlag daran festsetzt und schwer zu beseitigen ist. Das Becherglas soll eine glatte Oberfläche ohne Kratzer haben, denn diese wirken als Kristallisationsausgangspunkte und der gebildete Niederschlag ist schwer aus den Schrammen zu entfernen. Man läßt die Lösung 3–5 min lang sieden, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und grobkörnig geworden ist. Dann prüft man mit einigen Tropfen Calciumchloridlösung, ob sich noch weiterer Niederschlag bildet und setzt schließlich Calciumchloridlösung im Überschuß zu.

Zu empfehlen ist außerdem ein Zusatz von etwa 10 ml chemisch reinem Glycerin, um den Niederschlag grobkörnig zu erhalten und zu verhindern, daß ein Teil des Niederschlags an den Wänden des Becherglases haftet. Nach dem Abkühlen der Lösung filtriert man in einen sehr feinporigen Porzellanfiltertiegel (z. B. Berlin Nr. 1) und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Man setzt den Porzellanfiltertiegel hierauf auf eine Saugflasche und fügt 1:1 verdünnte, siedende Salzsäure zu; nach einigen Minuten ist das Calciumwolframat völlig zersetzt. Man saugt nun die Lösung ab, in der sich die gesamte Molybdänsäure, ferner Calciumchlorid und die überschüssige Salzsäure befinden. Der gelbe Niederschlag von Wolframsäure wird mit 1:1 verdünnter Salzsäure (nicht mit Wasser [s. o.]) gewaschen. Man bringt dann den Filtertiegel samt Niederschlag zum Trocknen in ein Heißluftbad. Der getrocknete Niederschlag wird jetzt mit Wasser gewaschen, bis keine Chloridspuren mehr nachweisbar sind. Hierauf trocknet man im Trockenschrank und glüht bis zur Gewichtskonstanz. 1 g WO_3 entspricht 0,7931 g Wolfram.

Zur Bestimmung des Molybdäns dunstet man Filtrat und Waschwässer in einem Becherglas auf ein Volumen von etwa 200 ml ein und fügt der siedenden Lösung eine Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion zu. Sofort beginnt Calciummolybdat auszufallen; man läßt 3–5 min sieden, stellt den Becher zum Abkühlen beiseite, filtriert in einen Porzellanfiltertiegel und wäscht mit kaltem Wasser, bis keine Spur Chlor-Ion mehr nachzuweisen ist. Nach dem Trocknen wird der Porzellanfiltertiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Molybdängehalt ergibt sich durch Multiplikation des Niederschlagsgewichtes mit 0,4798. Der getrocknete, nicht geglühte Niederschlag hat keine bestimmte Zusammensetzung und ist daher als Wägungsform ungeeignet.

Von Molybdän und Wolfram enthaltenden Legierungen wägt man 5 g ein, löst so weit als möglich in Königswasser und fügt dann wiederholt konzentrierte Salzsäure bis zum Verschwinden der Metallteilchen zu. Hierauf bringt man auf dem Sandbad zur Trockene, läßt abkühlen und behandelt dann unter Rühren mit einigen Millilitern konzentrierter Natronlauge. Molybdän- und Wolframsäure lösen sich, Eisen bleibt im Niederschlag. Man filtriert nach dem Verdünnen, bringt das Filtrat durch Eindunsten auf ein Volumen von etwa 100 ml und verfährt weiter wie bei der Untersuchung der Erze.

Es ist sehr wichtig, daß Molybdän und Wolfram zur höchsten Wertigkeitsstufe, also zu Molybdat und Wolframat oxydiert werden. Ohne diese

Tabelle 1.

Versuch Nr.	g WO_3 angewandt	g WO_3 gefunden	g Na_2MoO_4 anwesend	Differenz g
1	0,0050	0,0050	0,2500	$\pm 0,0000$
2	0,0075	0,0076	0,3000	+ 0,0001
3	0,0100	0,0098	0,5000	— 0,0002
4	0,0120	0,0122	0,5000	+ 0,0002
5	0,0150	0,0148	0,7500	— 0,0002
6	0,0200	0,0201	1,0000	+ 0,0001

Maßnahme bekommt man zu niedrige Resultate und der Wolframniederschlag reißt Molybdän mit oder umgekehrt.

Die Resultate sind sehr zufriedenstellend, wenn man genau nach Vorschrift verfährt. Tab. 1 enthält die Ergebnisse von Versuchen, die mit chemisch reinem Natriummolybdat und Natriumwolframat angestellt wurden.

Zusammenfassung.

Eine rasche und einfache Methode für die Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Anwesenheit von Molybdän wird beschrieben. Man fällt als Calciumwolframat und Calciummolybdat und behandelt den Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure. Calciummolybdat löst sich völlig, während Calciumwolframat in unlösliche Wolframsäure und lösliches Calciumchlorid zerfällt. Die Wolframsäure wird durch Filtrieren abgetrennt und nach dem Glühen als WO_3 gewogen. Die Bestimmung vom Wolfram in Anwesenheit von Molybdän dauert 3—4 Std. In dieser Zeit kann auch Molybdän als Calciummolybdat bestimmt sein. Das Verfahren gab für Molybdänerze und Stahlproben sehr zufriedenstellende Resultate.

Literatur.

¹ HOMMEL, W.: „Über die quantitative Trennung von Wolfram und Molybdän.“ Diss. Univ. Zürich 1902. — DESI, E. D.: J. Amer. chem. Soc. **19**, 213 (1897). — RUEGENBERG, M. J., u. E. F. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **22**, 772 (1900); Chem. News **83**, 5 (1901). — ² ROSE, H.: „Handbuch der analytischen Chemie.“ **2**, 358. Braunschweig 1871. — ³ PÉCHARD, E.: C. R. Acad. Sci. Paris **114**, 173 (1891); Z. anorg. allg. Chem. **1**, 262 (1892); Chem. News **65**, 89 (1892). — SMITH, E. F., u. U. OBERHOLZER: J. Amer. chem. Soc. **15**, 18 (1893); Z. anorg. allg. Chem. **4**, 237 (1893); SMITH, E. F., u. P. MAAS: Z. anorg. allg. Chem. **5**, 280 (1894); Chem. News **67**, 207 (1893); J. Amer. chem. Soc. **15**, 397 (1893).

Dr. ARTHUR DE SOUSA, Rua Rodrigo de Fonseca, 190—3° E., Lisboa (Portugal).

Aus der Bad. Staatl. Landwirtschaftlichen Versuchs- und Forschungsanstalt
Augustenberg (Direktor: Dr. H. RIEHM).

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Kobalt mit β -Nitroso- α -naphthol.

Von
H. BARON.

(Eingegangen am 31. August 1953.)

Das Element Kobalt spielt nach neueren Untersuchungsergebnissen in ganz geringen Mengen in der Tierernährung eine bedeutende Rolle. So konnte an zahlreichen Stellen der Welt, erstmalig in Australien und

Neuseeland, die bisher unbekannte Ursache einer von Lecksucht begleiteten Tierkrankheit des Milchviehs auf Kobaltmangel, bedingt durch die Kobaltarmut des Futters bzw. des Bodens, zurückgeführt werden. Auch bei uns in Deutschland sind solche Mangelgebiete in Norddeutschland und im badischen Schwarzwald bekannt. Im Hinblick auf zahlreiche Untersuchungen von Rauhfutter und Bodenproben aus solchen Mangelgebieten des Schwarzwaldes auf ihren Kobaltgehalt¹ versuchten wir, eine einfache, billige, jedoch für diesen Zweck hinreichend genaue Schnellmethode zu finden, die eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in dem obengenannten Material ermöglichte.

Beim Studium der einschlägigen Literatur fallen unter der großen Zahl von Kobaltbestimmungen durch ihre Einfachheit und Empfindlichkeit besonders diejenigen auf, bei denen als Reagens α -Nitroso- β -naphthol, β -Nitroso- α -naphthol oder deren Sulfosäuren verwendet werden.

Schon 1885 finden ILINSKI und v. KNORRE³, daß Kobalt-Ionen mit α -Nitroso- β -naphthol in neutraler Lösung gefällt werden können. Die orange gefärbte Komplexverbindung wird später von ATACK³ zur colorimetrischen Bestimmung geringer Kobaltmengen verwendet. Zu einer neutralen oder schwachalkalischen Lösung von α -Nitroso- β -naphthol gibt ATACK die neutralisierte Lösung der auf Kobalt zu untersuchenden Substanz, erhitzt zum Sieden, säuert mit Schwefelsäure an, erhitzt erneut und erhält bei Anwesenheit von Kobalt eine orangerote Färbung. Die durch andere Metalle hervorgerufenen Färbungen werden durch Ansäuern mit Schwefelsäure zerstört.

Die eigene Nachprüfung ergibt, daß Kobalt-Ionen der ursprünglich durch das Reagens gelbgefärbten wäßrigen Lösung eine orange Farbtönung verleihen. Darüber hinaus bilden jedoch viele Metalle, insbesondere Eisen, Mangan und Kupfer, ebenfalls gefärbte Komplexe, die sich mit Schwefelsäure nicht wieder restlos entfernen lassen. Auch die Eigenfärbung der Lösung durch Metallsalze, weiter das allmähliche Ausflocken des gebildeten Kobaltkomplexes lassen die Methode für colorimetrische Zwecke nur begrenzt geeignet erscheinen.

Ebenso verhält es sich mit dem Isomeren des α -Nitroso- β -naphthols, dem 1919 von BELLUCCI⁴ zur colorimetrischen Kobaltbestimmung vorgeschlagenen β -Nitroso- α -naphthol. Der Autor verweist auf die noch viel größere Empfindlichkeit: 0,000059 mg Kobalt/ml sollen noch nachweisbar sein.

α -Nitroso- β -naphthol sowie β -Nitroso- α -naphthol sind sehr empfindliche Reagenzien auf Kobalt, für eine colorimetrische Bestimmung aber nur geeignet, wenn sich der gebildete Farblack in Lösung halten läßt und die störenden Elemente entfernt bzw. getarnt werden können.

Esteres erreicht VAN KLOOSTER⁵ dadurch, daß er das Natriumsalz der 3,6-Disulfonsäure des α -Nitroso- β -naphthols, das Nitroso-R-Salz, anwendet. Die gebildete Kobaltverbindung bleibt jetzt wasserlöslich und damit ist die Reaktion zur colorimetrischen Kobaltbestimmung geeignet. In zahlreichen Publikationen wird die Methode als recht brauchbar bezeichnet. KIDSON u. Mitarb.⁶ geben ihre Empfindlichkeit mit 0,1 μ g Kobalt an, bemängeln aber die Störungen durch Eisen und Kupfer sowie durch größere Mengen Mangan.

Da im Rauhfutter und ganz besonders im Boden mit dem Vorkommen größerer Mengen Eisen und Mangan gerechnet werden mußte, war es zur Erzielung der gewünschten Genauigkeit sowie zur schnellen Abwicklung der bevorstehenden Analysen wichtig festzustellen, auf welche Weise die Färbungen der Störelemente beseitigt, noch besser aber von vornherein gleich verhindert werden konnten. Wir

gingen dabei vom β -Nitroso- α -naphthol aus, weil es nach den vorhandenen Unterlagen als empfindlichstes Reagens auf Kobalt angesehen wird; außerdem glaubten wir, das ins Auge gefaßte Ziel, eine spezifische Reaktion auf Kobalt zu finden, hiermit eher erreichen zu können.

I. Allgemeines zur Methode.

Zurückgreifend auf die Feststellung von BRENNER⁷ und FISCHER⁸, daß sich die Kobaltkomplexsalze der Nitros naphthole in organischen Solvenzien lösen, wurde versucht, durch eine Ausschüttelung das Kobalt abzutrennen und in der organischen Phase zu bestimmen.

Nach unseren Versuchen bildet sich der Kobaltkomplex des β -Nitroso- α -naphthols am besten in essigsaurer und saurer acetatgepufferter Lösung, dagegen nicht quantitativ in alkalischer und überhaupt nicht in citronen- oder mineralsaurer Lösung. Beim Stehen, schneller jedoch bei Siedetemperatur und höherer Kobalt-Ionenkonzentration scheidet sich die Kobaltverbindung bereits nach kurzer Zeit als dunkelroter flockiger Niederschlag ab. Dieser Niederschlag ist sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol u. a. und kann aus der sauren wäßrigen Phase mit diesen Stoffen quantitativ extrahiert werden. Er färbt dabei das Lösungsmittel je nach dem ursprünglich vorhandenen Kobaltgehalt schwach rosa bis intensiv rubinrot an. Die Färbung erweist sich gegen konzentrierte Salzsäure, 10 n Schwefelsäure, 5 n Salpetersäure sowie 10 n Natronlauge beständig.

Gerade die Beständigkeit gegen Ätzalkalien bringt es mit sich, daß das überschüssige Reagens, welches beim Ausschütteln der sauren Analysenlösung ebenfalls mit in die organische Phase aufgenommen wird, durch eine einfache Manipulation entfernt werden kann. Schüttelt man die organische Phase nach der ersten Gesamtextraktion mit verdünnter Natronlauge, so bildet sich das Natriumsalz des β -Nitroso- α -naphthols, das jetzt wohl in Wasser, nicht mehr aber in einem der obengenannten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Der Kobaltkomplex bleibt dabei, wie erwähnt, in der organischen Phase unangegriffen.

Als Ausschüttelungsmittel bewährte sich Toluol. Da es leichter ist als Wasser, behält man die organische Phase im Schütteltrichter und kann sie mehrmals hintereinander mit Natronlauge reinigen, ohne sie in einen zweiten Schütteltrichter ablassen zu müssen. Ferner ist das Extraktionsmittel gegen Säuren und Laugen indifferent, hat einen genügend hohen Siedepunkt, um Verdunstungsverluste zu vermeiden, und löst β -Nitroso- α -naphthol vorzüglich.

Um das Reagens in seiner aktionsfähigsten Form anzuwenden, wurden mehrere Wege eingeschlagen. Zunächst wurde versucht, das β -Nitroso- α -naphthol in verdünnter Natronlauge bzw. Kalilauge zu lösen und die Ausschüttelung im alkalischen Gebiet unter Zusatz von Citrat vorzunehmen. Dabei wäre das überschüssige Reagens von vorn-

herein zurückgehalten worden. Die Versuche erbrachten jedoch kein zufriedenstellendes Ergebnis. Teils wurde das Kobalt überhaupt nicht erfaßt, teils nicht quantitativ extrahiert. Auch Versuche, das Reagens in Toluol zu lösen und die Bestimmung als Ausschüttelungsreaktion durchzuführen, schlugen sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer und ammoniakalischer Lösung fehl. Als Lösungsmittel für das Reagens eignet sich außer den genannten organischen Verbindungen und Ätzalkalien auch Essigsäure. Da zur Bildung des Kobaltkomplexes in essigsauem Milieu gearbeitet werden muß, läßt sich das Reagens, aufgelöst in Eisessig, gut in den Gang der Analyse einfügen. Eine 1%ige Lösung zeigte sich später für die Bestimmung des Kobalts im Rauhfutter und im Boden als ausreichend.

II. Spezielles zur Methode.

Die bisherigen Vorversuche führten zu einem vorläufigen Analysengang:

In einem Becherglas wird die mineralsaure Kobaltsalzlösung mit 10 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, darauf mit 1 ml Reagens versetzt, bis zum Sieden erhitzt und mit 3 ml 2 n Salpetersäure angesäuert. Durch die Zugabe des Reagens ist die Lösung essigsauer und der Kobaltkomplex kann sich bilden. Nach Erkalten und Überführen der Lösung in einen Schütteltrichter wird 5 min auf der Schüttelmaschine mit 25 ml Toluol ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgelassen und das Toluol zur Entfernung des nicht verbrauchten Reagens 2 mal mit 2 n Natronlauge gereinigt. War eine Messung der Lösung beabsichtigt, so wurde die Lösung vorher durch Umgießen in ein trockenes Reagensglas von den letzten Resten anhaftenden Wassers befreit. Ein Filtrieren durch ein trockenes Filter eignet sich in diesem Falle nicht.

Diese Methode wurde vorerst mit reinen Kobaltlösungen erprobt und im Laufe der folgenden Untersuchungen abgeändert und weiter verbessert.

a) *Herstellung der Standardlösung.* Eine beliebige Menge analysenreines $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wird im Muffelofen anfangs bis 500°C erhitzt. Dabei zerfallen die Kristalle, und die Verbindung nimmt eine violette Farbe an. Das amorphe Pulver zerreibt man und läßt es im Exsiccator völlig erkalten. 0,2629 g dieses wasserfreien Kobaltsulfates werden in 1000 ml n Schwefelsäure gelöst. Von dieser Standardlösung entspricht 1 ml = 0,1 mg = 100 μg Kobalt. Zur Herstellung der Gebrauchslösung werden 10 ml der Standardlösung mit dest. Wasser auf 1000 ml ergänzt. 1 ml enthält dann 1 μg Kobalt. Mit dieser Lösung wurde weiterhin gearbeitet.

b) *Die Lichtabsorption von Kobalt- β -nitroso- α -naphthol in Toluol.* Bei filterphotometrischen Bestimmungen soll man bekanntlich dasjenige Filter verwenden, bei dem einerseits die Störungen durch irgendwelche Fremdfärbungen am geringsten sind, andererseits aber auch eine genügend große Absorption der zu untersuchenden Lösung erhalten bleibt.

Tab. 1 zeigt, daß bei der Messung mit Filter S 53 die Extinktion des Kobaltkomplexes ihr Maximum erreicht und dieser Spektralbereich auch gegenüber der Blind- und Reagenslösung sehr günstig ist. Es wird daher bei der Messung des Kobaltkomplexes mit dem PULFRICH-Photometer das Filter S 53 (Grünfilter) vorgeschaltet. In diesem Zusammenhang wäre noch zu erwähnen, daß die Blindprobe stets wasserhell und ohne Färbung

Tabelle 1. Extinktionswerte der Lichtabsorption angeführter Farblösungen bei 5 cm Schichtdicke und den verschiedenen Zeiss-Filtern des PULFRICH-Photometers.

Lösung A: 20 μ g Kobalt als Kobalt- β -nitroso- α -naphthol in 25 ml Toluol.Lösung B: 200 μ g β -Nitroso- α -naphthol in 25 ml Toluol.

Lösung C: Blindlösung nach Vorschrift hergestellt, 25 ml Toluol.

Zeiss-Filter Nr.	Lösung A	Lösung B	Lösung C
S 43	0,93	0,56	0,03
S 47	0,90	0,42	0,03
S 50	0,96	0,15	0,02
S 53	0,98	0,03	0,02
S 57	0,76	0,00	0,01
S 59	0,63	0,00	0,00
S 61	0,14	0,00	0,00
S 64	0,00	0,00	0,00

ist. Aus diesem Grunde hat die Methode auch für einen qualitativen Nachweis kleiner Mengen Kobalt eine Bedeutung, da die spezifisch rote Farbe des Kobaltkomplexes sofort nach der Entfernung des überschüssigen Reagenses die Feststellung erlaubt, ob überhaupt Kobalt in der untersuchten Probe vorhanden war.

c) *Fehler der Methode und Prüfung der Gültigkeit des LAMBERT-BEER-schen Gesetzes.* Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist erfüllt, wenn die auf eine bestimmte Konzentrationseinheit berechneten Extinktionskoeffizienten verschiedener Verdünnungen einer Standardlösung sowie Lösungen gleichen Gehaltes gemessen bei verschiedenen Schichtdicken den gleichen Zahlenwert ergeben. In den Tab. 2 und 3 ist k der aus den Extinktionswerten errechnete Extinktionskoeffizient für 1 μ g Kobalt je ml Toluol.

Tabelle 2. Variation der Konzentration von Kobalt- β -nitroso- α -naphthol in Toluol. Fehlerberechnung.

Kobalt in μ g	Extinktion S 53, 5 cm	k	Abweichung in % vom Mittel 0,244
5	0,245	0,245	+ 0,4
5	0,240	0,240	— 1,6
5	0,248	0,248	+ 1,6
10	0,485	0,242	— 0,8
10	0,491	0,245	+ 0,4
10	0,490	0,245	+ 0,4
20	0,971	0,243	— 0,4
20	0,980	0,245	+ 0,4
20	0,981	0,245	+ 0,4
30	1,450	0,242	— 0,8
30	1,470	0,245	+ 0,4
30	1,460	0,243	+ 0,4

Tabelle 3. *Variation der Schichtdicke bei gleicher Konzentration an Kobalt- β -nitroso- α -naphthol in Toluol.*

Kobalt in μg	Schichtdicke cm	Extinktion S 53	k
25	1	0,245	0,245
25	2	0,485	0,245
25	3	0,730	0,243
25	5	1,232	0,246

Aus den Tab. 2 und 3 geht hervor, daß die Abweichungen vom Mittelwert $k = 0,244$ höchstens 2% betragen. Das ist praktisch der subjektive Meßfehler bei Verwendung des PULFRICH-Photometers. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz wird demnach bis 30 μg Kobalt, 25 ml Toluol erfüllt. Im allgemeinen wurde die Messung der Lösungen 3—5 Std nach der Herstellung vorgenommen. Die Farbtiefe bleibt aber über Wochen erhalten. So haben wir die Lösungen der Tab. 2 gut verschlossen und vor greller Beleuchtung geschützt über 8 Wochen aufbewahrt und dann wieder gemessen. Die neuen Extinktionswerte blieben, verglichen mit den ersten, nach dieser Zeit innerhalb des subjektiven Ablesefehlers von $\pm 2\%$ konstant.

d) *Erfassung des Kobaltkomplexes nach verschiedener Schüttelzeit und in verschieden großen Flüssigkeitsvolumina.* Um die Abhängigkeit der vollständigen Erfassung des Kobalt- β -nitroso- α -naphthols nach verschiedener Ausschütteldauer zu untersuchen, wurden fünf Toluollösungen mit 20 μg Kobalt hergestellt. Nach der ersten Ausschüttelung mit 25 ml Toluol wurde eine zweite unmittelbar angeschlossen. Die Schüttelbehandlung erfolgte jeweils auf der Schüttelmaschine bei ungefähr 200

Tabelle 4. *Erfassung des Kobalt- β -nitroso- α -naphthols nach verschiedener Schüttelzeit.*

Probe	Ausschütteldauer in Minuten	E_1	E_2
1	5	0,97	0,00
2	5	0,98	0,00
3	10	0,98	0,00
4	10	0,97	0,00
5	15	0,98	0,00

Schüttelstößen je Minute. Die Ausschüttelungen wurden zeitlich unterschieden. In Tab. 4 bedeutet E_1 die Extinktion nach der ersten, E_2 die der folgenden Ausschüttelung. Die hier wie in der Folge angegebenen Zahlenwerte sind das nach oben oder unten aufgerundete Mittel aus sechs Ablesungen.

Aus der guten Übereinstimmung der Werte ergibt sich, daß eine einmalige Ausschüttelung genügt, wobei die Dauer von 5 Minuten als ausreichend angesehen werden kann.

Die Tab. 5 zeigt nun den Einfluß des Flüssigkeitsvolumen auf die Erfassung des Kobalts. Dazu wurden Lösungen verwendet, die 5 bzw. 10 μg Kobalt in 50, 150 und 250 ml wäßriger Phase enthielten.

Tabelle 5. *Erfafbarkeit des Kobalts in verschieden großen Flüssigkeitsvolumina.*

Flüssigkeitsvolumen ml	Zugesetzte Menge Kobalt in μg	Gefundene Menge Kobalt in μg
50	5,0	4,9
50	10,0	9,9
150	5,0	5,0
150	10,0	10,0
250	5,0	4,8
250	10,0	9,9

Demnach hat das Flüssigkeitsvolumen keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Methode, wenn das Volumen der wäßrigen Phase 250 ml nicht überschreitet und ein Fehler von maximal 4% hingenommen werden kann. Größere zu untersuchende Flüssigkeitsmengen müssen schon aus technischen Gründen der Ausschüttelung eingedampft oder in kleineren Anteilen ausgeschüttelt werden.

e) *Der Einfluß anderer Metalle.* Es wurden nachstehende Metalle überprüft: Silber, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Nickel, Mangan, Eisen, Chrom, Aluminium, Zink, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Thorium, Gold, Zirkon, Thallium, Titan, Lanthan, Vanadium, Molybdän, Selen und Uran.

Die Überprüfung wurde so vorgenommen, daß mit löslichen Salzen der betreffenden Elemente, entsprechend 5 mg Element, nach der Arbeitsvorschrift gearbeitet wurde, wobei zunächst nur eine eventuelle Färbung des Toluols gegenüber der Blindprobe als Störung zu werten war. Sofern die einzelnen Metalle in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen, wurden auch diese in die Betrachtung miteinbezogen. Der Einfluß der Elemente auf die quantitative Erfassung des Kobalts wurde später direkt am Untersuchungsmaterial durchgeführt, um den jeweils verschiedenen Ionenverhältnissen des Untersuchungsmaterials Rechnung zu tragen.

Nach unseren Untersuchungen geben wohl einige Metalle mit dem Reagens gefärbte Niederschläge. Diese lösen sich jedoch wieder in Salpetersäure oder sind mit Toluol nicht ausschüttelbar. Andere werden durch die Behandlung mit Natronlauge zerstört. Ausnahmen bilden jedoch der grüne Niederschlag des zweiwertigen und der braune Niederschlag des dreiwertigen Eisens. Zinn(II) entfärbt das Reagens, die vierwertige Form ist ohne Einfluß darauf, weshalb vor der Analyse eventuell vorliegendes Zinn(II) in Zinn(IV) überzuführen ist.

Die Störung durch Eisen kann dadurch vermieden werden, daß sich das Element in seiner dreiwertigen Form (aber nicht in der zweiwertigen Form) mit Citrat in essigsaurer Lösung tarnen läßt. Citrat selbst stört die Reaktion mit β -Nitroso- α -naphthol nicht. Desgleichen stören auch alle anderen Elemente, insbesondere Kupfer und Mangan, die Reaktion des Kobalts in essigsaurer Lösung nicht, wenn die Konzentration der Essigsäure in der Analysensäure 5% und darüber beträgt. Allerdings darf bei Anwesenheit von viel Calcium die Analysenlösung nach Zugabe der Citratlösung nicht mehr bis zum Sieden erhitzt werden. Beim Abkühlen fällt dann leicht tertiäres Calciumcitrat aus. Dies stört zwar die Genauigkeit der Reaktion nicht, doch verstopfen die großgewachsenen Kristalle die Bohrung des Glashahnes im Schütteltrichter und erschweren nachher die Abtrennung der wäßrigen Phase.

III. Die endgültige Analysenvorschrift.

Die Bildung des Kobalt- β -nitroso- α -naphthols vollzieht sich wie angegeben störungsfrei in essigsaurer Lösung mit einer Konzentration an Essigsäure von mindestens 5%, wobei ein Überschuß an Reagens nötig ist, um eine vollständige Bildung des Kobaltkomplexes neben den anderen Elementen zu gewährleisten. Zinn muß in vierwertiger, Eisen in dreiwertiger Form vorliegen und durch Citrat getarnt werden. Ansäuern mit Mineralsäure fällt weg, die Ausschüttelung kann in essigsaurer Lösung erfolgen. *Der Nachweis des Kobalts mit β -Nitroso- α -naphthol ist in dieser Form neben allen im vorhergehenden Abschnitt angeführten Elementen spezifisch.*

Die Durchführung der Kobaltbestimmung ist etwas verschieden, je nachdem ob der Säuregehalt der zu untersuchenden Lösung bekannt oder unbekannt ist.

Reagenzien.

Natriumcitratlösung. 500 g Natrium citricum neutrale und 50 ml 10 n Natronlauge werden unter Erwärmen mit Wasser gelöst und auf 1 l eingestellt.

Natriumacetatlösung. Man löst 500 g kristallisiertes Natriumacetat unter Erwärmen in Wasser und füllt nach dem Erkalten auf 1000 ml auf.

Reagenslösung. 1,0 g β -Nitroso- α -naphthol wird in 100 ml Eisessig gelöst. Obwohl diese Lösung lange Zeit haltbar ist, wird empfohlen, den Vorrat dem Verbrauch anzupassen, da bei Anwendung älterer Lösungen ein bläulicher Schimmer in der Blindlösung zu beobachten ist.

Toluol nach Erg.-Bd. 6 („zur Analyse“ nicht erforderlich).

Arbeitsvorschriften.

A) *Die vorhandene Menge freier Mineralsäure ist nicht bekannt.* Die zu untersuchende mineralisaure Lösung mit einem Höchstgehalt von 30 μ g Kobalt wird in einen 200 bzw. 300 ml fassenden Jodzahlkolben aus Jenaer Glas einpipettiert, mit 1 ml Salpetersäure (1,4) versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. In die etwas abgekühlte Lösung, deren Volumen mindestens 50 ml betragen soll, gibt man 10 ml Natriumcitrat- und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und neutralisiert mit

10 n Natronlauge bis zum Umschlagspunkt des Phenolphthaleins, ungeachtet der beim Neutralpunkt eintretenden Trübung oder Fällung, die nach der Zugabe von 5 ml Eisessig wieder verschwindet. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad bis auf 80–90 °C fügt man 1 ml Reagensflüssigkeit zu und mischt gut. Hat sich die Lösung etwas abgekühlt, schüttelt man im gleichen Kolben mit 25 ml Toluol kurz aus, um zu verhindern, daß sich etwa geringe Mengen des Kobaltkomplexes mit anderen Niederschlägen zusammen an der Glaswand festsetzen und nicht mit erfaßt werden. Dann überführt man den ganzen flüssigen Inhalt in einen 300 ml fassenden zylindrischen Schütteltrichter, schüttelt auf der Schüttelmaschine 5 min lang aus und läßt anschließend die beiden Phasen sich trennen. Die wäßrige Schicht wird abgelassen, die Wände und Stopfen werden mit Wasser nachgespült und dann wird mit 20 ml 2 n Natronlauge mit der Hand ausgeschüttelt. Man läßt die Natronlauge ab, spült Stopfen, Schliff und Wände des Schütteltrichters erneut mit Wasser nach und schüttelt nochmals mit der gleichen Menge Natronlauge 5 min lang auf der Maschine aus. Die überstehende, je nach Gehalt an Kobalt- β -nitroso- α -naphthol blaß- bis rubinrote Toluolschicht wird colorimetriert. Als Meßgeräte verwenden wir dabei das POLFRICH-Photometer oder neuerdings das ELKO von Zeiss. Die Messung erfolgt mit einer 50 mm-Küvette und vorgeschaltetem Zeiss-Filter S 53 (Grünfilter 530 m μ).

Bei nicht sorgfältiger Oxydation, zu wenig freier Essigsäure, auch bei zu alter Reagenslösung können bläulichroststichige Mischfarben entstehen. Sie lassen sich durch Ausschütteln mit 2 n Salpetersäure und nochmaliges Reinigen mit 2 n Natronlauge entfernen.

B) Anzuwenden bei bekannter Säuremenge. Meist ist die freie Säuremenge der auf Kobalt zu untersuchenden Lösung annähernd bekannt. In diesem Fall stumpft man die überschüssige Säure einfach mit Natriumacetatlösung ab, was die Bestimmung wesentlich vereinfacht und beschleunigt. Das Natriumacetat muß in jedem Fall im Überschuß zugegeben werden. Es ist auch hier darauf zu achten, daß die Konzentration der Essigsäure mindestens 5% beträgt.

IV. Zur Bestimmung des Kobalts im Rauhfutter.

Um die praktische Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden Zusatzversuche mit bekannten Kobaltmengen durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluß der Fremd-Ionen an Modellsalzgemischen untersucht.

Um der Verschiedenheit des Materials bei der Heuuntersuchung Rechnung zu tragen, wurde eine Mischung von 12 Heuproben verschiedener Standorte hergestellt und eine genau abgewogene Menge davon bei 500 °C im Muffelofen langsam verascht. Die Asche wurde in der entsprechenden Menge Salzsäure gelöst (auf 100 g Heu 25 ml 25%ige Salzsäure) und mit Wasser auf ein solches Volumen gebracht, daß 1 g Heu 1 ml Lösung entsprach. Von der Hälfte dieser Lösung wurde die Kieselsäure durch mehrmaliges Abbrauchen mit Salzsäure abgetrennt. Zur Ausführung der einzelnen Analysen wurden je 50 ml Lösung (= 50 g Heu), verdünnt mit 50 ml dest. Wasser, verwendet, die gleiche Menge also, die auch späterhin beibehalten werden sollte. Die Zusätze betrugen 5 bzw. 10 μ g Kobalt. Die Fehler wurden vom Mittelwert der Lösungen ohne Kobaltzusatz (3,6 μ g Co je 50 ml Heuaschenlösung) errechnet (s. e. Tab. 1, S. 112).

Wie wir daraus erschen, bringt eine Abtrennung der Kieselsäure keine Verbesserung der Genauigkeit. Es ist in beiden Fällen (mit oder ohne SiO₂) bei der Heuuntersuchung mit einem maximalen Fehler von 3,5% zu rechnen.

Tabelle 6. *Zusätze von Kobalt zu Heuaschen, Einfluß der Kieselsäure.*

Heumenge g	Co-Zusatz µg	Ohne SiO ₂ µg Co	Fehler %	Mit SiO ₂ µg Co	Fehler %
50	0	3,5	— 2,8	3,6	0,0
50	0	3,7	+ 2,8	3,7	+ 2,8
50	0	3,5	— 2,8	3,5	— 2,8
50	5	8,4	— 2,2	8,3	— 3,5
50	5	8,5	— 1,2	8,5	— 1,2
50	5	8,7	+ 1,2	8,7	+ 1,2
50	10	13,2	— 3,0	13,6	0,0
50	10	13,2	— 3,0	13,4	— 1,5
50	10	13,4	— 1,5	13,5	— 0,7

Zur Feststellung des Einflusses der Fremd-Ionen wurden zwei Mineralsalzgemische für Wasserkulturen untersucht, die die in Pflanzen allgemein vorkommenden Mikronährstoffe neben den Makronährstoffen in genügender Menge enthielten. Die Zusammensetzung der Salze zeigt die folgende Übersicht (Tab. 7). Sie unterscheiden sich nur in den Makronährstoffen.

Übereinstimmend mit den unter Abschnitt II e geschilderten Versuchen läßt sich kein Einfluß der Fremdelemente auf die Kobaltbestimmung feststellen. Die Methode eignet sich demnach gut für die Bestimmung des Kobalts im Rauhfutter. Aus über 300 solcher Kobaltbestimmungen, die wir seither mit der geschilderten Methode durchgeführt haben, errechnet sich für zwei Parallelbestimmungen des gleichen Materials eine durchschnittliche Differenz von 1,8%. Desgleichen kamen wir bei der Untersuchung von Böden, Dünge- und Futtermitteln sowie Futterkalken, selbst wenn diese Präparate neben sehr viel Kalk relativ große Mengen an Eisen, Mangan und Kupfer enthielten, zu guten Ergebnissen. Der Übertragung der Methode auf andere Materialien scheint daher nichts im Wege zu stehen, wenn die gemachten Einschränkungen, zu denen einige Elemente zwingen, beachtet werden.

Somit bietet das Ausschüttelverfahren bei der Bestimmung des Kobalts mit β -Nitroso- α -naphthol gegenüber der Nitroso-R-salzmethode von

Tabelle 7. *Zusammensetzung der Mineralsalzgemische.*

Makronährstoffe	Mineralsalz I g/kg	Mineralsalz II g/kg
Kaliumnitrat.	500	630
Natriumnitrat	5	15
Ammoniumsulfat	—	25
Monoammoniumphosphat	35	15
Monocalciumphosphat 1 aq.	200	120
Magnesiumsulfat 7 aq.	150	140
Kaliumsulfat	95	40
Eisensulfat 7 aq.	15	15

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Mikronährstoffe	Mineralsalz I mg/kg	Mineralsalz II mg/kg
Borax 10 aq.	616	616
Mangansulfat 7 aq.	392	392
Zinksulfat 7 aq.	56	56
Kupfersulfat 5 aq.	56	56
Nickelsulfat 7 aq.	56	56
Aluminiumsulfat	56	56
Kobaltsulfat 7 aq.	56	56
Titandioxyd	56	56
Zinnchlorür 2 aq.	28	28
Kaliumbromid	28	28
Kaliumjodid	28	28
Lithiumchlorid	28	28
Molybdänoxyd	28	28
Kaliumchromat	28	28
Strontiumsulfat	28	28
Kaliumfluorid	6	6
Cadmiumchlorid	6	6
Quecksilberchlorid	6	6
Vanadiumchlorid	6	6
Wismutnitrat	6	6
Bleichlorür.	6	6
Wolframsäure	6	6

Die Analyse wurde nach folgender Vorbehandlung durchgeführt:

50,0 g Substanz, 300 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure wurden in einem Becherglas bis zum Sieden erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wurde vom Unlöslichen abgesaugt und die Flüssigkeit in einem 500 ml-Meßkolben mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. In 20 ml der Probe = 2,0 g Mineralsalz wurde die Kobaltbestimmung nach Vorschrift A (S. 180) durchgeführt.

Ergebnis:

Mineralsalz I = 56,3 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /kg = 100,5% des theoretischen Gehalts

Mineralsalz II = 55,3 mg $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ /kg = 98,8% des theoretischen Gehalts.

VAN KLOOSTER, die das Kobalt in wäßriger Lösung bestimmt, mehrere Vorteile: 1. Eine Abtrennung von störenden Stoffen wie Kieselsäure, Eisen, Kupfer, Mangan usw. erübrigt sich. 2. Der Überschuß des Reagenses kann auf bequeme und einfache Art entfernt werden. 3. Das Eindampfen großer Flüssigkeitsmengen ist nicht mehr nötig. Das Prinzip der extraktiven Anreicherung gestattet noch 1 μg Kobalt in 250 ml wäßriger Flüssigkeit zu erfassen und zu bestimmen. 4. Der einfache Analysengang bedeutet eine große Zeit- und Materialersparnis.

Zusammenfassung.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Kobalts in wäßrigen Lösungen mit Nitroso-R-salz stören Eisen, Kupfer und Mangan in größeren Mengen. Die Störungen lassen sich umgehen, wenn man anstelle von

Nitroso-R-Salz mit β -Nitroso- α -naphthol arbeitet und das gebildete Kobaltkomplexsalz mit Toluol ausschüttelt, wobei die Färbungen störender Elemente teils durch Tarnmittel, teils durch Essigsäure verhindert werden können. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben und auf die Anwendungsmöglichkeiten der Methode hingewiesen.

Literatur.

¹ RIEHM, H., und H. BARON: a) Landwirtschaftl. Forschung **5** (1953); b) BARON, H.: Landwirtschaftl. Forschung (im Druck). — ² ILINSKI, M., und G. v. KNORRE: Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 699 (1885); vgl. diese Z. **24**, 595 (1885). — ³ ATACK, W.: J. Soc. chem. Ind. **34**, 641 (1915). — ⁴ BELLUCCI, J.: Gazz. chim. ital. **49**, 294 (1919). — ⁵ VAN KLOOSTER, H. S.: J. Amer. chem. Soc. **43**, 746 (1921). — ⁶ KIDSON, E., u. Mitarb.: New Zealand J. Sci. Technol. **18**, 601 (1936). — ⁷ BRENNER, C.: Helv. chim. Acta **3**, 90 (1920); vgl. diese Z. **78**, 431 (1929). — ⁸ FISCHER, H.: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, Werkstoff-Sonderheft, 217 (1940).

H. BARON, Augustenberg, Post Grötzingen (Baden).

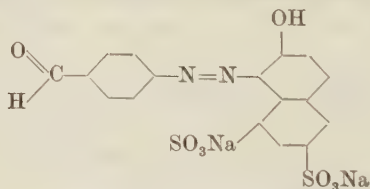
Aus dem analytischen Laboratorium der J. R. Geigy A.G., Basel.

Die Bestimmung von Hydrazinen und Aldehyden sowie deren Sulfonsäuren mittels G-Orange und Chromazonrot A als Indicatoren.

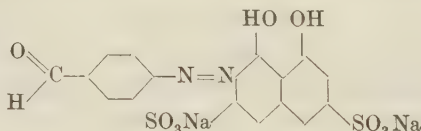
Von
R. MEYER.

(Eingegangen am 27. August 1953.)

Wie aus der Patentschrift DRP 85233 sowie aus einem Artikel von F. FEIGL, V. ANGER und R. ZAPPERT¹ hervorgeht, haben diese Farbstoffe die Eigenschaft, bei Einwirkung von Hydrazinen Farbvertiefungen zu erfahren. So gibt der Farbstoff G-Orange, dem die Formel



zukommt, mit Hydrazin eine Violettfärbung, während das Chromazonrot A mit der Formel



mit Hydrazinen eine Blaufärbung ergibt. FEIGL hat diese Reaktion in seinem Buche „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“ als Nachweisreaktion für Hydrazine beschrieben.

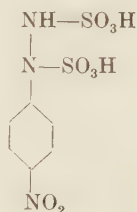
Diese Farbstoffe lassen sich aber auch sehr gut zur Indication des Endpunktes bei der Titration von Hydrazinen und Aldehyden gebrauchen. Man verwendet dazu 1% ige wäßrige Lösungen der Farbstoffe, die auf Filtrierpapier getupft werden.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Der Aldehyd oder das Hydrazin oder deren Sulfonsäuren werden in Wasser oder Eisessig gelöst, man setzt Natriumacetat zu und titriert nun mit eingestellter, z. B. 0,2 n Phenylhydrazinchlorhydratlösung, bzw. mit 0,2 n Benzaldehydsulfonsäurelösung, bis ein Tropfen der Titrationslösung entweder keine Farbvertiefung mehr (im Falle der Titration von Hydrazinen) oder gerade eine schwache Farbvertiefung (im Falle der Titration eines Aldehydes) ergibt. Es handelt sich also bei dieser Methode um eine direkte Bestimmung der Aldehyd- und Hydrazingruppe.

Beispiele.

a) *Bestimmung von Dichlorbenzaldehyd.* Man löst etwa 2 g (genau gewogen) in einem 200 ml-Becherglas in etwa 50 ml Eisessig und setzt 20 ml gesättigte Natriumacetatlösung hinzu. Nun titriert man mit 0,2 n Phenylhydrazinchlorhydratlösung, bis eine Probe auf einem Flecken von G-Orange-Lösung auf Filtrierpapier gerade eine schwache Violettfrärbung ergibt. Es läßt sich bereits ein Überschuß von 0,2 ml 0,2 n Hydrazin feststellen. Aldehyde, die mit Phenylhydrazin langsam reagieren, werden mit einem Überschuß an Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und der Überschuß wird nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std mit 0,2 n Benzaldehydsulfonsäure zurücktitriert.

b) *Bestimmung von Nitrophenylhydrazindisulfonsäure* nebenstehender Konstitution: Man löst in einem 400 ml-Becherglas 2—3 g in etwa 15—20 ml Wasser und setzt 30 ml konz. Salzsäure (30% ig) hinzu. Nun gibt man einen Überschuß von fester Benzaldehydsulfonsäure (etwa 2 g) hinzu und hält das Gemisch unter Rühren etwa 1 Std bei 40° C. Dabei tritt Hydrolyse zu Nitrophenylhydrazin ein, das mit der Benzaldehydsulfonsäure kondensiert. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, stumpft die Mineralsäure mit Natriumacetatlösung ab, setzt noch 20 ml gesättigte Natriumacetatlösung hinzu und titriert die nicht in Reaktion getretene Benzaldehydsulfonsäure mit 0,2 n Phenylhydrazinchlorhydratlösung zurück.



Es sei noch erwähnt, daß das G-Orange für die angegebenen Methoden die günstigeren Eigenschaften aufweist, da der Farbumschlag am besten in Erscheinung tritt.

Literatur.

¹ FEIGL, F., V. ANGER u. R. ZAPPERT: Mikrochemie **15**, 190 (1934); vgl. diese Z. **106**, 117 (1936).

Dr. R. MEYER, Anal. Labor. der J. R. Geigy A.G., Basel.

Aus dem analytischen Laboratorium der Arzneimittelfabrik „Lek“,
Ljubljana, Jugoslavien.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Yohimbin.

Von
J. KOŠEK.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Juni 1953.)

S. MALOWAN¹ stellte fest, daß Yohimbin, welches eine Indolgruppe enthält, die für Indolderivate charakteristische Reaktion von E. VOISENET² gibt. Die Reaktion besteht darin, daß auf Zusatz einer stark sauren Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd ein rotgefärbter Komplex entsteht, dessen Farbe nach Zufügen eines schwachen Oxydationsmittels (Wasserstoffperoxyd oder salpetrige Säure) in Blau umschlägt. Wie ich fand, kann die Reaktion nicht nur für den qualitativen Nachweis, sondern unter den unten angegebenen Bedingungen auch für die quantitative colorimetrische Bestimmung des Yohimbins dienen. Es erwies sich als zweckmäßig, an Stelle der von MALOWAN angewendeten salzsauren Lösung des Reagenses seine Lösung in starker Schwefelsäure zu verwenden. Die Verdünnungswärme genügt dann vollkommen für den erfolgreichen Verlauf der Kondensation, das zusätzliche Erwärmen der Lösung kann unterbleiben. Da die Intensität der gebildeten Farbe sowohl von der Konzentration der Schwefelsäure, als auch von der Temperatur abhängig ist, müssen bei Ausführung der Bestimmung die Volumina der Reagenslösung und der Probelösung genau festgelegt werden. Auch die Menge des Oxydantes übt auf die Farbintensität einen maßgebenden Einfluß aus. Zur Erzielung des Farbumschlages genügen schon sehr kleine Mengen des Oxydationsmittels, bei größeren Mengen nimmt die Intensität der Farbe wieder ab.

Über die etwas unterschiedliche Wirkung der beiden Oxydationsmittel, salpetrige Säure und Wasserstoffperoxyd, unterrichten die folgenden Versuche: Bei Zusatz der schwefelsauren Lösung des p-Dimethylaminobenzaldehyds zur Yohimbinhydrochloridlösung bleibt diese fast farblos. Wird nun die Lösung des Oxydantes dazugegeben, so findet nach einigen Sekunden das Verfärben statt. Der Zusatz des Oxydationsmittels darf bei der quantitativen Bestimmung erst erfolgen, wenn die Lösung völlig abgekühlt ist, weil sich sonst Abweichungen von den nachstehend be-

schriebenen Farbenfolgen ergeben. Insbesondere kann das Auftreten der braunen Farbe nicht verhindert werden.

Mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel entsteht zuerst eine blaue Farbe, die nach ungefähr $\frac{1}{2}$ min in Violett übergeht. Nach längerer Zeit beginnt die Farbe gelb zu werden und wird schließlich rotbraun.

Um diese letzten Farbänderungen zu verhindern, muß sofort, nachdem die Farbe in Violett übergegangen ist, mit

Wasser verdünnt werden. Die Farbintensität nimmt dann noch kurze Zeit zu; das Maximum ist praktisch nach 10 min erreicht. Später wird die Farbintensität allmählich geringer. Man mißt also zweckmäßig 10 min nach Zusatz des Oxydationsmittels. Absorptionsmessungen mit dem Spektralphotometer nach Beckman ergaben, daß die entwickelte Farbe ein großes Absorptionsvermögen im violetten und ultravioletten Wellenbereich besitzt. Das Absorptionsmaximum liegt schon im Ultraviolett. Zur photometrischen Bestimmung

von Yohimbin hat sich trotzdem das Farbfilter S 38 als günstig erwiesen. In Abb. 1 ist die Eichkurve wiedergegeben, die unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift bei Verwendung von 2 cm-Küvetten erhalten wurde. Man erkennt, daß bei kleinen Yohimbinkonzentrationen das BEERSche Gesetz angenähert erfüllt ist. Beim Übergang zu höheren Konzentrationen ergeben sich aber immer größer werdende Abweichungen.

Bei Gebrauch von Nitrit als Oxydationsmittel macht sich die Eigenfarbe der aus dem Nitrit in Freiheit gesetzten Stickstoffoxyde störend bemerkbar. Die mit Reagens versetzte Yohimbinlösung nimmt nach dem Nitritzusatz eine blaue

bis violette Farbe an, die sofort in eine schmutzigolivgrüne übergeht. Wird nun mit Wasser verdünnt, so kommt die rötlichviolette Farbe wieder zum Vorschein. Die mineralsaure Nitritlösung zeigt im Bereich des Filters S 38 eine starke Absorption. Die störende Wirkung kann aber bei Verwendung des Filters S 49 praktisch ausgeschaltet werden, da im Bereich dieses Filters die Absorption der Nitritlösung sehr gering

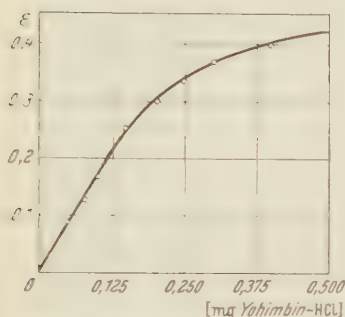


Abb. 1. Eichkurve mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel.

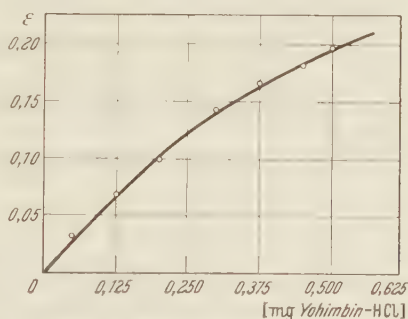


Abb. 2. Eichkurve mit salpetriger Säure als Oxydationsmittel.

ist. Abb. 2 (S. 187) gibt die Eichkurve wieder, die mit Nitrit als Oxydationsmittel erhalten wurde. Die Messungen wurden hier mit 1 cm-Küvetten ausgeführt. Man erkennt, daß das BEERSche Gesetz auch in diesem Falle nur bei sehr kleinen Yohimbinkonzentrationen ungefähr erfüllt wird.

Wegen der störenden Wirkung der Stickstoffoxyde ist bei der praktischen Durchführung der Yohimbinbestimmung Wasserstoffperoxyd der salpetrigen Säure als Oxydationsmittel vorzuziehen.

Arbeitsvorschrift. Das zu untersuchende Yohimbinhydrochlorid wird in Wasser gelöst. Um das Auflösen zu erleichtern, kann man etwas Alkohol zusetzen. Man pipettiert 1 ml der verdünnten Lösung mit einem Gehalt von 0,05—0,3 mg Yohimbinhydrochlorid in ein 10 ml-Meßkölbchen. Sind konzentriertere Yohimbinlösungen zu untersuchen, verdünnt man aliquote Teile davon durch Zusatz entsprechender Wassermengen auf 1 ml. Zu der Lösung dieses Volumens setzt man 2 ml der schwefelsauren Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd, schwenkt um und läßt zur vollständigen Abkühlung 10 min stehen. Darauf fügt man 0,05 ml einer 5%igen Wasserstoffperoxydlösung (bzw. einer 1%igen Natriumnitritlösung) zu, schüttelt um, wartet bis sich die Farbe entwickelt hat, was ungefähr 0,5—1 min in Anspruch nimmt, füllt mit Wasser zur Marke auf und führt die photometrische Messung mit Filter S 38 bzw. S 49 10 min nach dem Zusatz des Oxydantes aus. Als Vergleichslösung dient die Lösung der Reagenzien, die kein Alkaloid enthält. (Die Messungen wurden mit dem Photometer Zeiss-Elko II ausgeführt.)

Schwefelsaure p-Dimethylaminobenzaldehydlösung. Man löst in einer kalten Mischung von 65 ml konzentrierter Schwefelsäure und 35 ml Wasser 0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Bei genauem Einhalten der Arbeitsbedingungen wurden nach der vorstehenden Vorschrift durchaus befriedigende Resultate erzielt. Vor allem muß auf die richtige Durchführung der Oxydation geachtet werden.

Literatur.

¹ MALOWAN, S.: Analyst (London) **75**, 338 (1950); Ciencia (Mexico) **9**, 124 (1949); vgl. diese Z. **134**, 400 (1951/52). — ² VOISENET, E.: C. R. Acad. Sci. Paris **166**, 789 (1918).

Dipl.-Ing. J. KOLŠEK, Ljubljana, Celovška 135, Jugoslawien.

Die Kaliumbestimmung in Wein.

Ein Beitrag zur Neubearbeitung der amtlichen Vorschriften.

Von

O. REICHARD.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. August 1953.)

Die auch heute noch gültige amtliche Anweisung zur Untersuchung von Wein und Traubensaft vom 9. 12. 1920 enthält für die Bestimmung von Kalium eine Arbeitsvorschrift, die auf der Platinmethode und

Wägung als Kaliumchloroplatinat beruht. Die Kostspieligkeit und Umständlichkeit aber, dazu die vorgeschriebenen großen Mengen Ausgangsmaterial von 125 bzw. 250 ml lassen die Methode als überholt und verbesserungsbedürftig erscheinen. Dem wurde vom Bundesausschuß für Weinforschung bereits Rechnung getragen dadurch, daß im Jahre 1949 von ihm neue, einfachere Verfahren vorgeschlagen wurden¹. Von diesen Verfahren, die von verschiedener Seite nachgeprüft wurden und sich als zuverlässig erwiesen haben, seien hier das *Perchlorat-* und das *Dilutratverfahren* mitgeteilt. Beide Verfahren bedeuten gegenüber der amtlichen Platinmethode zweifellos einen erheblichen Fortschritt. Und doch sind sie noch umständlich, zeitraubend und für laufende, regelmäßige Untersuchungen wenig geeignet, da die Erdalkali- und Schwermetalle vorher abgetrennt werden müssen. Diese Vorbehandlung entfällt bei dem neuen *Tetraphenylboratverfahren* von P. RAFF und W. BROTZ², das in mehreren Modifikationen ausgeführt wird und das sich bereits in verschiedenen Zweigen der Chemie bewährt hat³. Es erschien verlockend, seine Anwendung auf die Untersuchung von Wein und Traubensaft auszudehnen, eine geeignete Arbeitsweise zu entwickeln und hierdurch einen weiteren Beitrag zur Neubearbeitung der amtlichen Vorschriften zur Untersuchung von Wein und Traubensaft zu liefern⁴.

Nachstehend seien die drei Verfahren beschrieben:

I. Das *Perchloratverfahren* (*Schnellverfahren*) wird in Verbindung mit der direkten Extrakt- und Aschebestimmung ausgeführt:

a) *Extrakt- und Aschebestimmung*. 25,0 ml Wein werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbad bis zur Zähflüssigkeit eingedampft, zur Bestimmung des direkten Extraktes 2½ Std im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen, zur Aschebestimmung auf einer Asbestplatte vorsichtig über einem Pilzbrenner verkohlt und entweder im elektrischen Muffelofen bei 600° C völlig weißgebrannt (1–2 Std) oder nach dem Auslaugeverfahren behandelt*, indem die verbleibende Kohle nach sorgfältigem Zerdrücken mittels Glaspistill in wenig heißem Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtriert und durch wiederholte Zugabe von heißem Wasser völlig ausgewaschen wird. Der wäßrige Auszug muß farblos sein, andernfalls er eingedampft und nochmals verkohlt werden muß. Filter und Kohle werden in der Platinschale auf dem Wasserbade getrocknet, völlig verascht und weißgebrannt, sodann mit dem wäßrigen Auszug auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, bis zur schwachen Rotglut erhitzt, im Exsiccator über Calciumchlorid oder Kieselgel abgekühlt und rasch gewogen. Durch nochmaliges kurzes Erhitzen, Abkühlen und rasches Wägen wird die Gewichtsgleichheit nachgeprüft.

$$g \text{ Rohasche} \times 40 = g \text{ Asche/l Wein}$$

b) *Kaliumbestimmung*: Man befeuchtet die Asche von 25 ml Wein mit einigen ml Wasser, säuert mit etwa 1 ml Salzsäure (10% ig) an, verdampft zur Trockne, löst in 2–3 ml Salzsäure und überführt mit insgesamt rund 10 ml Wasser in ein Becherglas. Sodann wird zum Sieden erhitzt, im Sieden mit soviel 10% iger BaCl₂-Lösung

* Vergleichende Nachprüfungen der Ergebnisse nach dem Auslaugeverfahren und nach direkter Verbrennung im Muffelofen ergaben übereinstimmende Werte.

tropfenweise versetzt (etwa 1 ml), daß alle SO_4 -Ionen gefällt werden und BaCl_2 nur in geringem Überschuß vorhanden ist.

Nach dem Abkühlen wird in einen 25 ml-Meßkolben (oder -Zylinder) übergeführt, bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und klar filtriert. 20 ml Filtrat (— 20 ml Wein) werden in einer Abdampfschale von etwa 10 cm Durchmesser aus Hartglas oder Porzellan mit 1 ml analysenreiner 20%iger Überchlorsäure auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr nach Salzsäure riecht, weiße Nebel von Überchlorsäure aufzusteigen beginnen und ein Kristallbrei verbleibt. Ein vollständiges Eindampfen bis zur Trockne ist zu vermeiden.

Der breiige Rückstand wird nach dem Abkühlen mit 10 ml 96%igem Alkohol, die 0,5 ml 20%ige Überchlorsäure enthalten, mittels Glaspistill sehr sorgfältig verrieben und unter Abgießen und abermaligem Verreiben mit Alkohol-Überchlorsäure nach und nach in einen gewogenen Glasfildertiegel 1 G 4 filtriert. Nach Auswaschen mit wenig Alkohol, der mit KClO_4 gesättigt ist, wird kräftig abgesaugt, im Vakuum-exsiccator über Kieselgel 10 min bei Unterdruck getrocknet und nach weiteren 10 min gewogen.

$$\begin{aligned} \text{mg KClO}_4 \times 0,2822 &= \text{mg K/20 ml Wein oder} \\ \text{mg KClO}_4 \times 14,11 &= \text{mg K/l Wein.} \end{aligned}$$

II. *Das Dilituratverfahren* ist durch hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit ausgezeichnet und beruht darauf, daß die 5-Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) mit Kalium ein schwerlösliches Salz ($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{K}$) bildet. Sie reagiert zwar auch mit NH_4 -, Na-, Ca-, Mg-Ionen, aber erst in starken Konzentrationen und mit keinem von ihnen in solcher Empfindlichkeit wie mit K-Ionen. Dies trifft insbesondere auf Na-Ionen zu. Da diese normalerweise nur zu etwa 20 mg je Liter Wein deutschen Ursprungs vorkommen, mit Dilitursäure in dieser Verdünnung nicht reagieren, vielmehr erst in 10—20facher erhöhter Konzentration und als Natrium-magnesiumuranylacetat im selben Arbeitsgang mit bestimmt werden können⁵, da ferner die Erdalkali- und Ammoniumsalze auch leicht entfernt werden können, ist das durch Kristallform und Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol gekennzeichnete K-Diliturat zu gravimetrischen Bestimmungen bei Wein gut geeignet, wozu das hohe Äquivalentgewicht und der günstige Umrechnungsfaktor das ihrige beitragen.

Reagens: Man löst 10 g Nitrobarbitursäure in 1 Liter 50%igem Aethanol.

Arbeitsgang. Die Asche von 25 ml Wein, die wie unter I hergestellt wird, wird mit einigen ml Wasser angefeuchtet, mit 10%iger Salzsäure vorsichtig schwach angesäuert, in einen 25 ml-Meßkolben übergespült und mit frisch bereiteter Kalkmilch aus rund 0,3 g alkalifreiem CaO versetzt. Man schüttelt öfters um, füllt bis zur Marke auf, mischt abermals und filtriert in einen 25 ml-Meßzylinder (1. Filtrat). — 20,0 ml Filtrat (— 20 ml Wein) werden in einem 25 ml-Meßkolben nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit n Oxalsäure aus einer Bürette neutralisiert (Verbrauch etwa 1 ml), mit weiteren 2 ml n Oxalsäure gemischt und vorsichtig mit 10%igem Ammoniak aus einer Pipette bis zur Rotfärbung versetzt (Verbrauch etwa 0,8 ml). Nach dem Absetzen des Niederschlags darf 1 Tropfen Ammoniumoxalat-lösung keine Trübung hervorrufen, widrigenfalls hiervon bis zur völligen Fällung zugesetzt werden muß. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert durch ein glattes Filter glanzhell (2. Filtrat). — 10,0 ml Filtrat (= 8,0 ml Wein) werden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand, der alles K, Na und NH_4 enthält,

wird mit etwa 1 ml Schwefelsäure (1 : 4) durchfeuchtet, über einem Pilzbrenner auf einer Asbestplatte vorsichtig erhitzt, unter Steigerung der Hitze bis zur beginnenden Rotglut abgeraucht und farblos gebrannt. Hierauf nimmt man mit rund 5 ml heißem Wasser auf, säuert mit verdünnter 10%iger Salzsäure schwach an, gibt die klare Lösung in ein 50 ml-Becherglas, spült die Schale mit 5 ml Wasser nach und vermischt die Alkalilösung mit 20 ml Dilitursäurelösung unter Nachspülen der Platinschale. Die Niederschlagsbildung und -abscheidung ist nach etwa $\frac{1}{2}$ Std beendet; die überstehende Flüssigkeit muß von überschüssiger Dilitursäure gelblich sein, andernfalls vom Fällungsreagens noch zugesetzt werden muß.

Der weiße Bodensatz, der unter dem Mikroskop nur die Kristalle des Kaliumsalzes (Abb. 1) und keine Nadeln des Natriumsalzes (Abb. 3) zeigt, wird in einen gewogenen Glasfaltertiegel (IG 4, Schott) in der Weise filtriert, daß zunächst die

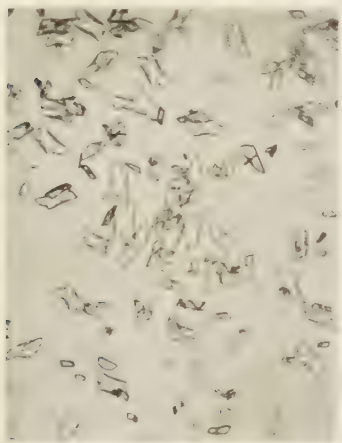


Abb. 1. Kaliumdiliturat.

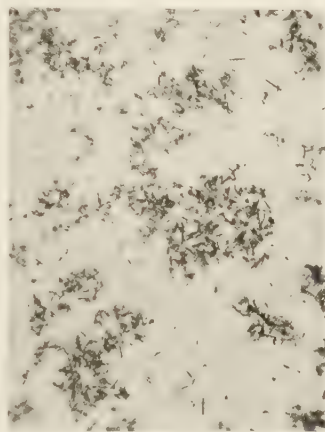


Abb. 2. Ammoniumdiliturat.

Flüssigkeit aufgegossen und der Bodensatz mit Alkohol, der mit K-Diliturat gesättigt ist, aufgenommen wird. Man überspült mit dem K-diliturathaltigen Alkohol, wäscht, saugt ab, trocknet 10 min im Vakuumexsiccator über Blaugel oder Calciumchlorid bei Unterdruck und wägt nach weiteren 10 min.

$$\begin{aligned} \text{Berechnung: } & \text{mg Niederschlag} \times 0,1851 = \text{mg K/8 ml Wein} \\ & \text{oder } \text{mg Niederschlag} \times 23,138 = \text{mg K/Liter Wein.} \end{aligned}$$

III. *Tetraphenylboratverfahren.* Als Reagens dient das unter dem Namen „Kalignost“ (p. a.) im Handel befindliche Natriumtetraphenylborat, $[(C_6H_5)_4B]Na^*$. Es stellt ein weißes, flockig-voluminöses Pulver dar, ist in Wasser leicht löslich und bildet mit K-, NH_4 -Ionen, auch mit organischen Stickstoffbasen, einen weißen, feinstkörnigen Niederschlag.

Nach den Angaben im Schrifttum und eigenen Beobachtungen ist das Kaliumtetraphenylborat in Wasser sehr schwer löslich. Es ballt sich unter geeigneten Bedingungen, namentlich in mäßiger Wärme und in schwach essigsaurer Lösung zusammen, ist gut filtrierbar, sehr wärme-

* Herstellerfirma: Heyl & Co., Chemisch-pharmazeutische Fabrik, Berlin-Steglitz, Werk Hildesheim.

beständig, nicht hygroskopisch, besitzt kein gebundenes Wasser und kann also bei 100°C bequem getrocknet werden. Wegen des hohen Äquivalentgewichtes ist der Umrechnungsfaktor sehr günstig (0,1091). Die gleichzeitige Anwesenheit von Na-Verbindungen, selbst in größter Konzentration, stört nicht, ebenso nicht die von Erdalkali-Ionen. Lediglich NH_4 -Ionen und alkaliähnliche, organische Stickstoffbasen bilden ebenfalls schwerlösliche Tetraphenylborate und müssen deshalb bei K-Bestimmungen vorher beseitigt werden, was durch geeignete Maßnahmen wie Abrauchen oder Verdrängung durch Laugen leicht erreicht werden kann. Die K- und NH_4 -Verbindungen sind in Aceton sehr leicht löslich, sie

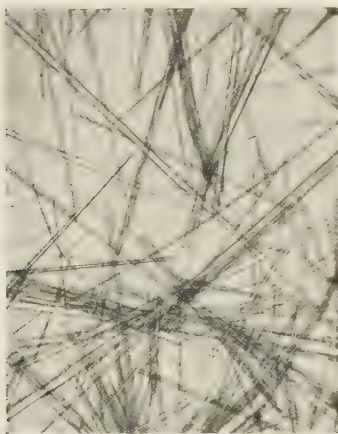


Abb. 3. Natriumdinitrat.

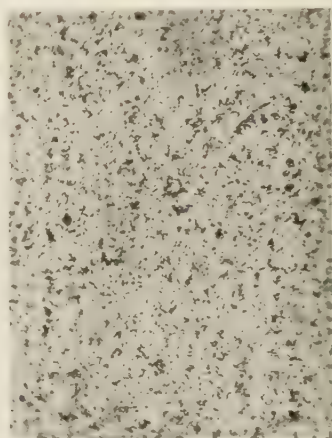


Abb. 4. Kaliumtetraphenylborat, in Wasser gefällt.

kristallisieren aus acetonischer Lösung beim Verdunsten des Acetons je nach Konzentrations- und Temperaturverhältnissen in kleinen, sternartig gruppierten Nadeln (Abb. 5) oder in derben, meist in zwei spitze, nadelförmige Enden ausmündenden Kristallen (Abb. 5 u. 6). Ein regelmäßiger, kennzeichnender Unterschied in der Kristallform besteht zwischen den K- und NH_4 -Verbindungen nicht, wenn von zufälligen Unterschieden hinsichtlich der Größenordnung abgesehen wird.

Außer orientierenden Versuchen mit reinen K-Salzlösungen, die in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher zu überraschend guten, theoretischen Ergebnissen führten, wurde das neue Mittel auch zur Bestimmung von NH_4 -Ionen erprobt. Solche Bestimmungen sind bisher nicht mitgeteilt worden. Auch mit ihnen wurden in wäßrigen Lösungen ausgezeichnete Resultate erzielt:

0,1% ige Ammoniumchloridlösung					
mg NH_4	{ vorgelegt	1,68	3,36	4,70	6,72,
	{ gefunden	1,68	3,36	4,67	6,72.

So überrascht es nicht, wenn das „Kalignost“ nach den gemachten Erfahrungen auch bei Bestimmungen von Kalium in Wein sich bestens bewährt. Die Bestimmung wird zweckmäßig mit der amtlichen Aschebestimmung verbunden, kann aber auch für sich durch Veraschen von 10.0 ml Wein ohne großen Zeit- und Materialaufwand durchgeführt werden. Die bisher gemachten Beobachtungen bestätigen die leichte Handhabung und Anwendbarkeit zu laufenden Untersuchungen. Hierzu trägt wesentlich bei, daß das Reagens — eine wäßrige, 3%ige Lösung von analysenreinem Präparat, so daß 1 ml rund 3,5 mg Kalium entspricht — lange Zeit haltbar ist, daß die Fällung in schwach essigsaurer

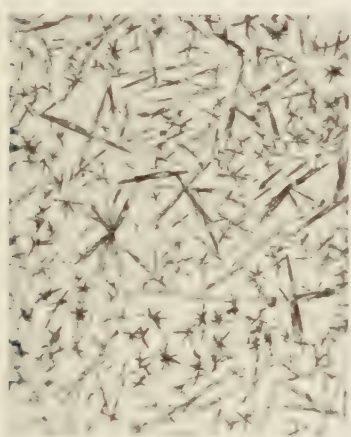


Abb. 5. Kaliumtetraphenylborat, aus Aceton verdunstet.



Abb. 6. Ammoniumtetraphenylborat, aus Aceton verdunstet.

Lösung ohne weitere Vorbereitungen vorgenommen und durch mäßiges Erwärmen zur Flocken- und Bodensatzbildung veranlaßt werden kann. Glasfildertiegel von der Porengröße 1 G 4 (Schott) gewährleisten in jedem Fall einwandfreie Filtrate und verlustlose Ausbeuten. Das Reinigen der Tiegel geschieht zweckmäßig derart, daß der weiße K-Niederschlag mit einer Haarbürste mechanisch gelockert, trocken oder mit Wasser in der Hauptmenge entleert, durch Aufgießen von etwa 2 ml Aceton gelöst, abgesaugt und mittels abermaligen Zusatzes von Aceton und Wasser völlig entfernt wird. In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß jeder etwa verstopfte oder verschmutzte Fildertiegel mit wenigen Tropfen Flußsäure wieder regeneriert werden kann.

a) Bestimmung von Kalium in Wein als Kaliumtetraphenylborat in Verbindung mit der Aschebestimmung. — Reagens: 3 g Natriumtetraphenylborat („Kalignost p.a.“) in 100 ml Wasser gelöst. — Waschflüssigkeit: gesättigte, wäßrige Lösung von Kaliumtetraphenylborat. Man fügt eine Messerspitze der rein hergestellten Kaliumverbindung zu 1 Liter Wasser, schüttelt öfters und filtriert. Statt der reinen Substanz kann auch eine konzentrierte, acetonsche Lösung von Kaliumtetraphenylborat

verwendet werden. Hiervon werden zu 1 Liter Wasser einige Tropfen zugesetzt, geschüttelt und der Überschuß abfiltriert. — *Arbeitsvorschrift*: 25,0 ml Wein werden in einer Platinschale (oder Quarzschale) nach dem Auslaageverfahren oder im elektrischen Muffelofen bei einer 600° C nicht übersteigenden Temperatur verascht — ein völliges Weißbrennen ist zur Kaliumbestimmung nicht erforderlich — der Rückstand wird gewogen (Gewicht $\times 40$ = Asche/Liter). Man nimmt mit etwa 10 ml Wasser auf, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, überführt in einen 25 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein asche-freies Filter. 10,0 ml des klaren Filtrates (= 10,0 ml Wein) werden in einem 50 ml-Becherglas mit Soda schwach alkalisch gemacht (bis zur deutlichen Trübung), auf dem Wasserbad schwach erwärmt, mit 5 ml Kalignostlösung aus einer Bürette tropfenweise und unter Umschütteln versetzt, mit 10%iger Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbad bis zum beginnenden Zusammenballen des weißen Niederschlages erwärmt. Der Niederschlag wird in einen gewogenen Glas-filtertiegel 1 G 4 gebracht, mit Waschflüssigkeit völlig ausgewaschen, kräftig abgesaugt, im Trockenschrank bei 110° C mindestens $\frac{1}{2}$ Std getrocknet und dann gewogen.

Berechnung: mg Niederschlag $\times 0,1091$ = mg K/10 ml Wein,
 mg Niederschlag $\times 10,91$ = mg K/Liter Wein.

Nach diesem Verfahren wurden in fünf verschiedenen Proben von Wein und Hastrunk folgende Werte ermittelt:

Bezeichnung:	Bocksbeutel	Mosel-W.	Hastrunk 1	Hastrunk 2	Hastrunk 3
Asche g/Liter . . .	1,90	1,82	4,34	3,82	2,26
Kalium g/Liter . . .	0,638	0,718	1,68	1,57	1,21

b) *Die Kaliumbestimmung in Wein in Verbindung mit Säureaufschluß.* Es war naheliegend, an Stelle der trockenen Veraschung eine Mineralisierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Perhydrol vorzunehmen, im Aufschluß durch Alkalisieren und Erhitzen die gebildeten Ammoniumsalze zu verdrängen und nunmehr das Kalium zu bestimmen.

Reagenzien: 3%ige Kalignostlösung; Waschflüssigkeit wie oben. — *Arbeitsvorschrift*: 10,0 ml Wein werden im 100 ml-KJELDAHL-Kolben mit 5 ml Perhydrol und 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt, auf Schutzschale oder Schutzblech vorsichtig erhitzt und unter Vermeidung einer Braunfärbung, die gegebenenfalls durch geringen Zusatz von Perhydrol zu beseitigen ist, bis zum Entweichen weißer Dämpfe völlig aufgeschlossen.

Der farblose Rückstand wird nach dem Erkalten mit 10 ml Wasser verdünnt, verlustlos und unter zweimaligem Nachspülen mit je 5 ml Wasser in ein 50 ml-Becherglas übergespült, mit 2 ml 40%iger Natronlauge (kaliumfrei) alkalisch (deutlich trüb) gemacht, unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad bis zum völligen Vertreiben des Ammoniaks erhitzt (Prüfung mit Lackmuspapier), noch heiß mit 5 ml Kalignostlösung aus einer Bürette tropfenweise und unter Umschütteln versetzt, mit 10%iger Essigsäure schwach angesäuert und bis zum beginnenden Zusammenballen des Niederschlags auf dem Wasserbad erwärmt. Der Niederschlag wird auf einen Glasfiltertiegel 1 G 4 gebracht, mit Waschflüssigkeit völlig ausgewaschen, kräftig abgesaugt, im Trockenschrank bei 110° C mindestens $\frac{1}{2}$ Std getrocknet und dann gewogen.

Berechnung: $\text{mg Niederschlag} \times 0,1091 = \text{mg K/10 ml Wein,}$
 $\text{mg Niederschlag} \times 10,91 = \text{mg K/Liter Wein.}$

Orientierende Versuche ergaben auf diese Weise dieselben K-Werte wie nach trockener Veraschung, im übrigen keine wesentlichen Vorteile, es sei denn, daß mit einem Aufschluß zugleich eine Gesamt-N-Bestimmung bzw. die Bestimmung der Summe von Kalium und Ammonium als neue Kennzahl (Kaliammonzahl) verbunden wird. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

c) *Direkte Kaliumbestimmung in Wein mittels Natriumtetraphenylborat.* Im Laufe der Untersuchungen ergab sich die Frage, ob sich nicht die Verbrennung ersparen und die Bestimmung direkt im Wein durchführen lasse. Es war also zu klären, ob und inwieweit die normalen Weinbestandteile, wie etwa organische Säuren oder Glycerin oder unvergorener Zucker, die Reaktion beeinflussen. Die Untersuchung erfolgte an Modellweinen, die eine durchschnittliche allgemeine Zusammensetzung von Wein aufwiesen und genau dosierte Mengen von Kaliumhydrogenbitartrat und Kaliumchlorid enthielten. Die Ergebnisse, die mit je 10 ml Modellwein gewonnen wurden, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Sie lassen den Schluß zu, daß in den Modellweinen das Kalium sich auch direkt ohne weitere Vorbereitung bestimmen läßt. Auch diese

Modellweine für Kaliumbestimmung (10,0 ml Ausgangsmenge).

In 1 l sind enthalten g:						
Kaliumchlorid	0,500	0,500	0,475	0,350	0,350	0,350
Kaliumhydrogentartrat . .	0,100	0,125	0,095	0,150	0,150	0,150
Ammoniumchlorid	0	0	0	0	0,100	0
Natriumchlorid	0,050	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat	0,30	—	—	—	—	—
Magnesiumsulfat	0,20	—	—	—	—	—
Eisen(III)-chlorid	0,003	—	—	—	—	—
Aluminiumoxyd	0,005	—	—	—	—	—
Weinsäure	1,00	—	—	—	—	—
Äpfelsäure	2,00	—	—	—	—	—
Milchsäure	3,00	—	—	—	—	—
Bernsteinsäure	1,00	—	—	—	—	—
Glycerin	8,00	—	—	—	—	—
Tannin	0,50	—	—	—	—	—
Invertzucker	0	0	100,0	0	20,0	50,0
Äthanol	80	—	—	—	—	—
Wasser auf 1 Liter. . . .	—	—	—	—	—	—
K, g/Liter vorgelegt . . .	0,283	0,288	0,269	0,495	0,417	0,495
NH ₄ , g/Liter vorgelegt . .	—	—	—	0,034	—	0,034
K + NH ₄ , g/Liter vorgelegt	—	—	—	0,529	—	0,529
K, g/Liter gefunden . . .	0,284	0,288	0,272	0,493	0,423	0,493
NH ₄ , g/Liter gefunden . .	—	—	—	0,032	—	0,023
K + NH ₄ g/Liter gefunden	—	—	—	0,526	—	0,516

Werte sind durch eine bisher unerreichbare, größte Genauigkeit ausgezeichnet und machen das direkte Verfahren zu Serienuntersuchungen bei Wein besonders geeignet.

Arbeitsvorschrift: Etwa 25 ml Wein werden mit aktiver Kohle (K-freie Eponit- oder Weinkohle) völlig entfärbt, – meist genügt eine kleine Messerspitze, bei Rotwein etwas mehr –, und glanzhell filtriert. 10,0 ml Filtrat werden im Becherglas mit Soda deutlich alkalisch gemacht (bis zur Trübung und Verfärbung), auf dem siedenden Wasserbad unter Umrühren bis zum völligen Austreiben von NH_4 -Verbindungen erhitzt, gegebenenfalls auf etwa 10 ml mit Wasser ergänzt, noch heiß aus einer Bürette mit 5 ml Kalignostlösung tropfenweise und unter Umschwenken versetzt, mit 10%iger Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbad bis zum beginnenden Zusammenballen des Niederschlags erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag auf einen gewogenen Glasfiliertiegel 1 G 4 gebracht, mit Waschflüssigkeit völlig ausgewaschen, kräftig abgesaugt, im Trockenschrank bei 110° C mindestens $\frac{1}{2}$ Std getrocknet und gewogen.

Berechnung: $\text{mg Niederschlag} \times 0,1091 = \text{mg K/10 ml Wein,}$
 $\text{mg Niederschlag} \times 10,91 = \text{mg K/Liter Wein.}$

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse an Naturweinen seien vorläufig 3 Versuche mitgeteilt.

Bezeichnung des Weins	Asche g/l	Kalium g/l (Veraschung)	K + NH_4 + Org. Bas. g/l (Kaliam- monzahl, direkt im Wein.)	K + Org. Bas. g/l (Kaliamin- zahl, Erhitzen mit Soda)
Bocksbeutel	1,90	0,638	0,764	0,725
Mosel	1,82	0,718	0,764	0,758
Haustrunk	3,82	1,570	1,740	1,65

Nach diesen vorläufigen Ergebnissen können mit dem Kalignostverfahren drei verschiedene Kennzahlen für Wein auf einfache Weise bestimmt werden, nämlich der wahre Kaliumgehalt in Verbindung mit der Aschebestimmung auf trockenem Wege, die Summe von Kalium und ammoniumähnlichen, organischen Basen direkt im Wein nach Erhitzen mit Soda und die Summe von Kalium, Ammonium und ammoniumähnlichen organischen Basen direkt im Wein ohne Erhitzen mit Soda. Erst planmäßige, möglichst zahlreiche, statistische Untersuchungen werden entscheiden können, ob die gemachten Beobachtungen allgemein zutreffen und welche Schlüsse hinsichtlich Herkunft, Herstellung und anderes aus den jeweiligen Kennzahlen gezogen werden können. Hierüber zu berichten wird Gegenstand einer 2. Mitteilung sein.

Zusammenfassung.

1. Es werden zwei Verfahren mitgeteilt, die nach einem Beschluß des Bundesausschusses für Weinforschung geeignet sind, die veraltete amtliche Vorschrift von 1920 zur Bestimmung von Kalium in Wein zu ersetzen, nämlich das Perchloratverfahren und das Dilituratverfahren.

2. Noch einfacher, dabei sehr genau, ist das Bestimmungsverfahren mit Natriumtetraphenylborat. Es wird an Modellweinen und an echten Weinen erprobt und in Arbeitsvorschriften genau beschrieben.

3. Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß in Verbindung mit der Aschebestimmung bei Wein der Kaliumgehalt, im Wein direkt der Gehalt an Kalium, Ammonium und ammoniumähnlichen, organischen Basen (Kaliammonzahl) und im Wein direkt nach Erwärmen mit Soda der Gehalt an Kalium und organischen Basen (Kaliamminzahl) ermittelt wird. Über weitere Ergebnisse und ihre Bewertung wird nach vorzunehmenden, eingehenden Untersuchungen in einer 2. Mitteilung berichtet werden.

Literatur.

¹ Vgl. Niederschrift über die Beratungen in Traben-Trarbach vom 24./25. März 1949. — ² RAFF, P., u. W. BROTZ: Diese Z. **133**, 241 (1951). — ³ Vgl. u. a. FLASCHKA, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952). — SCHULT, O. E., u. G. MAYER: Süddtsch. Apotheker-Ztg. **21**, 358 (1952). — RÜDORFF, W., u. H. ZANNIER: Diese Z. **137**, 1 (1952/53); **140**, 1 (1953). — SPIER, H. W.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952); vgl. diese Z. **138**, 126 (1953). — SCHÖBER, R., u. A. FRICKER: Z. Lebensmittelunters.-u. -Forsch. **95**, 107 (1952); vgl. diese Z. **139**, 446 (1953). — FLASCHKA, H., A. HOLASEK u. A. M. AMIN: Diese Z. **138**, 161, 241 (1953). — KOHLER, M.: Diese Z. **138**, 9 (1953). — SCHWAIBOLD, J., u. M. KOHLER: Landwirtsch. Jahrbuch f. Bayern **30**, H. 1/2, 55 (1953); vgl. diese Z. **139**, 153 (1953). — GEILMANN, W., u. W. GEBAUHR: Diese Z. **139**, 161 (1953). — ⁴ Die Natriumbestimmung in Wein. REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **71**, 501 (1935). — Die Citronensäurebestimmung in Wein. REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **72**, 50 (1936). — Die Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Wein. REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **84**, 141 (1942). — Die Bestimmung der Phosphorsäure in Traubensaft und Wein. REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **85**, 158 (1943). — Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Wein und Traubensaft. REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **85**, 164 (1943). — ⁵ REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **71**, 501 (1935); **85**, 146 (1943); Handb. d. Lebensm.-Chemie Bd. VII, S. 359.

Dr. O. REICHARD, Dillingen a. d. Donau.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Die Analyse von Mischungen von Chlorid und Bromid durch Ionenaustausch-Chromatographie ist nach W. RIEMAN III und S. LINDENBAUM¹ mit Hilfe des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite XE-67 in der chloridfreien Nitratform

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1199 (1952). School of Chem., Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

(Säule: 16,8 cm $\times$ 3,83 cm²) in weniger als 3 Std mit einem Fehler, der 0,2 mol% des Gesamthalogens selten übersteigt, möglich. Zum Eluieren dient eine 0,6 m NaNO₃-Lösung, die je Liter 0,4 ml „Cutscum“ (nichtionisierendes Netzmittel der Fisher Scientific Co., N.Y.) enthält. Nicht mehr als je 2,5 mMole NaCl und KBr, gelöst in 2 ml Wasser, werden mit dem Eluiermittel als Spülflüssigkeit für das Lösegefäß auf die Säule gebracht. Dann wird die Eluierlösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule laufen gelassen, und es werden Fraktionen von 7,85 ml mit einer Syphon-Pipette (Abb. im Original) gesammelt. Bei Anwendung von 1,447 mMolen Chlorid und 1,744 mMolen Bromid enthalten die ersten 5 Fraktionen kein Halogenid, in den folgenden 11 Fraktionen werden 1,448 mMole Cl⁻ gefunden. Nun folgen wieder 2 leere Fraktionen und danach 11 Fraktionen (von doppelter Menge) mit insgesamt 1,752 mMolen Br⁻. In einer Probe KBr (p. a.) wurden etwa 0,24% Chlorid gefunden (Soll: nicht über 0,3%). Jodid stört die Bestimmung nicht. Es sind 1800 ml Eluierlösung notwendig, um Jodid aus der Säule zu entfernen, ehe sie wieder benutzt werden kann. In dieser großen Menge Lösung kann das Jodid nicht sicher erfaßt werden, das Verfahren ist also für die Jodidbestimmung nicht zu empfehlen.

R. KLEMENT.

Papierchromatographie. G. N. KOWKABANY und H. G. CASSIDY¹ haben eingehend untersucht, welchen Abhängigkeiten der R_F -Wert papierchromatographischer Messungen unterliegt. Als Testverfahren wurde die Methode von L. ROCKLAND und M. DUNN² verwendet (ansteigende Lösungsmittelfront auf Whatman Nr. 1 Filterstreifen konischer Form, Streifenschnitt längs der Walzrichtung des Papiers). Untersucht wurden die R_F -Werte von Aminosäuren, entwickelt wurde mit Methanol, Äthanol, n-Propanol, 2-Propanol, n-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol, Dioxan, Phenol, Collidin und Lutidin mit wechselndem Wassergehalt. Aufgebracht wurden stets 0,15 μ l von Lösungen, die 6 mg Aminosäure je ml enthielten (einzelne Ausnahmen). Zur Kennzeichnung wurde nach Trocknen des Streifens während 10 min bei 80–85° C mit 0,25% ninhydrinhaltigem und mit Wasser gesättigtem 1-Butanol besprüht. Es wurde stets chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront 11,4 cm zurückgelegt hatte.

Die Aufstiegsgeschwindigkeit des Entwicklers hängt von seiner Viskosität, der Oberflächenspannung und seiner Dichte sowie von der Porosität des Papiers ab. Werden alle diese Größen konstant gehalten, dann sind die R_F -Werte von dieser Geschwindigkeit auch dann unabhängig, wenn sie z. B. durch Verändern der Breite des Zubringerstreifens variiert wird, was den Ansätzen von R. H. MÜLLER und D. L. CLEGG³ entspricht. Werden verschiedene Mengen unter gleichen Bedingungen chromatographiert, dann nimmt der R_F -Wert nur sehr wenig ab, auch wenn die 15fache Menge aufgebracht wurde. Wird die Substanz in wechselnder Entfernung von der Berührungsstelle des Streifens mit dem Entwickler aufgebracht, dann sinkt der R_F -Wert mit dieser Entfernung linear proportional deutlich ab. Wird die Entwicklung nicht nur über 11,4 cm ausgeführt, sondern länger, dann steigt die Genauigkeit der R_F -Bestimmung mit der vom Lösungsmittel zurückgelegten Strecke, sofern die Substanz anfangs möglichst nahe an der Berührungsstelle des Streifens mit dem Entwickler aufgebracht war.

Der Einfluß der Meßtemperatur auf den R_F -Wert ist nur sehr gering, wie aus Messungen an Valin, Glycin, Phenylalanin, Prolin und Asparaginsäure in 60 bis

¹ Analyt. Chemistry **24**, 643 (1952). Sterling Chem., Lab., Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

² Science **109**, 539 (1949); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

³ Analyt. Chemistry **23**, 396, 403 (1951); vgl. diese Z. **135**, 53, 55, 57 (1952); **138**, 324 (1953).

80%igen Mischungen von Lutidin und Collidin (1 + 1) in Wasser hervorgeht. Die Abhängigkeit von R_f von einer Äquilibration mit Lösungsmitteldämpfen vor der Analyse ist nur gering. Die R_f -Abhängigkeit von der Entfernung der aufgetragenen Substanz von der Lösungsmitteloberfläche wird aber mit verbesserter Äquilibration erniedrigt.

Eine Vorbehandlung des Papierstreifens mit Wasser oder mit Entwickler sowie die Verwendung zuvor gefilterter Entwickler wirken sich auf den R_f -Wert nicht aus, obwohl das Papier über mit Wasser gesättigtem Collidin in rund 46 Std eine 20%ige Gewichtszunahme erfährt.

Entwickelt man mit Gemischen aus organischen Lösungsmitteln mit Wasser, so nehmen die R_f -Werte fast unabhängig davon, ob saure, neutrale, alkalische, aliphatische oder aromatische Substanzen chromatographiert werden, mit dem Wassergehalt des Entwicklers zu und nähern sich dem Wert 1 für reines Wasser. Bei gleichem Wassergehalt werden die R_f -Werte aller Aminosäuren durch Zusätze organischer Lösungsmittel um so mehr herabgesetzt, je mehr C-Atome letzteres enthält. Sind die Gemische nicht homogen mischbar, dann ändert sich R_f mit der Zusammensetzung des Entwicklers kaum. Quantitative Zusammenhänge dieser Abhängigkeit mit jener der Viscosität, Retraktion, Oberflächenspannung oder Dielektrizitätskonstanten oder auch mit der Löslichkeit der Aminosäuren sind nicht erkennbar.

Das Wandern der Flecken und ihre Ausbreitung bei Verwendung reiner Lösungsmittel oder von Gemischen als Entwickler wird eingehend erörtert.

H. G. CASSIDY¹ hat auch die Bedingungen näher untersucht, die bei der Bewegung von Flüssigkeiten im Papier herrschen, und hat ihre Bedeutung für die Papierchromatographie erörtert. Naturgemäß ist die Porosität, also die Struktur des Papiers und die Porenverteilung von besonderer Bedeutung. Da sie jedoch einen Durchschnittswert darstellt und nicht exakt definiert werden kann, sind quantitative Zusammenhänge in bezug auf die Chromatographie nicht gegeben. Man muß sich auf die bekannten Einflüsse der Walzrichtung im Papier beschränken sowie auf die ebenfalls bekannte Tatsache, daß eine Quellung den Hohlraumanteil eines Papiers vergrößert. Seitens des Lösungsmittels steht außer Zweifel, daß in erster Linie Viscosität, Dichte und Oberflächenspannung die Bewegung im Papier bestimmen. Sucht man aber beispielsweise DARCY'S Beziehung auf den Lösungsmittel einfluß im Papier anzuwenden, der dem Druck und der Fläche proportional sein soll (ohne daß die Größe, Gestalt, Zahl und Verteilung der Poren im einzelnen berücksichtigt werden sollen), dann zeigt sich, daß auch die molekularen Eigenschaften des Papiers, z. B. die Zusammensetzung der Faser, neben dem Lösungsmittel erkennbare Einflüsse ausüben. So ist das capillare Verhalten der Papiere z. B. nicht allein vom β -Cellulosegehalt abhängig, sondern auch von dem Aschegehalt und von der Konzentration von eventuell zum „Füllen“ eingebrachten Substanzen. Selbstverständlich spielt auch die Vorbehandlung des Papiers (z. B. Hydrophobierung usw.) eine Rolle. Und schließlich gehört auch die Abhängigkeit der Quellung vom Lösungsmittel und vom Saure- und Basengehalt in diese Gruppe von Faktoren, wodurch das Phänomen sehr kompliziert wird.

Die Beziehung zwischen Steighöhe h und Aufsteigggeschwindigkeit dh/dt in einem Papier wird gut nach R. H. MÜLLER und D. L. CLEGG² wiedergegeben durch die Beziehung $h^2 = D \cdot t - b$, mit dem „Diffusionskoeffizienten“ $D = a(\sigma/\eta)d + b$, wobei σ die Oberflächenspannung, η die Viscosität und d die Dichte des Lösungs-

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1415 (1952). Sterling. Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

² Analyt. Chemistry **23**, 396, 403 (1951); vgl. diese Z. **135**, 53, 55, 57 (1952); **138**, 324 (1953).

mittels und a und b Papierkonstanten darstellen. Die Gleichung bedeutet im Prinzip das gleiche wie die etwas verbesserte Gleichung nach R. L. PEEK jr., und D. A. McLEAN¹

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A \cdot \sigma}{4 \eta h} = \frac{B \cdot d \cdot g}{8 \eta}$$

mit der Erdbeschleunigung g und mit A und B als Papierkonstanten, die nur von der Porengrößenverteilung in dem betreffenden Medium abhängen sollen.

Sämtliche Faktoren werden eingehend diskutiert.

J. G. SURAK und D. P. SCHLUETER² haben eine interessante Zusammenstellung zur *papierchromatographischen Analyse eines Gemisches anorganischer Kationen* gegeben, in der Vorschriften zur Analyse in üblichen qualitativ-analytischen Gruppen enthalten sind, und die für die schulumäßige Demonstration der Papierchromatographie in einfachster Anordnung bestimmt sind. So lassen sich danach an 35 · 1,5 cm Streifen aus Whatman-3 mm-Papier und 20stündige Entwicklung in Glastuben Elemente der Silber- und Kupfergruppe ausreichend mit 75%igem Butanol oder Isopropylalkohol entwickeln, wenn 10% Acetatessigester zugesetzt sind und mit Eisessig auf einen pH-Wert zwischen 3,5 und 4,0 eingestellt wird. Kationen der Silbergruppe werden durch Besprühen mit Jodkalium- oder Dichromatlösung, die der Kupfergruppe durch Begasen mit Schwefelwasserstoff identifiziert.

Nach J. G. SURAK, N. LEFFLER und R. MARTINOVICH³ lassen sich Al und Zn bei Entwickeln mit 70%igem tert. Butylalkohol, der mit Salzsäure auf pH 2–3 eingestellt ist, gut trennen und Al mit Aurintricarbonsäure, Zn mit Dithizon identifizieren. Fe, Co, Mn und Ni als Kationen der Eisengruppe werden mit 87%igem Aceton, das 8% 6 n Salzsäure enthält, oder mit reinem Aceton und 3% 6 n Salzsäure entwickelt, und das Fe mit Kalimferrocyanid. Fe oder Co mit 0,2%iger α -Nitroso- β -naphthollösung, Mn mit 0,05%iger Benzidinbase und Ni mit Dimethylglyoxim identifiziert. — Erdalkalien lassen sich mit einer Lösung, die 40% Isopropylalkohol und 20–30% 6 n Salzsäure enthält, entwickeln, Ca mit 2%iger Alizarinlösung, Sr und Ba mit 0,2%iger Kaliumrhodizonatlösung identifizieren. Alkalimetalle entwickelt man einfach mit Methanol oder auch mit 70%igem Äthylalkohol und besprüht mit Silbernitrat-Fluoresceingemisch⁴. Chromatographisch läßt sich also mit einfachsten Mitteln ein vollständiger Analysengang ausführen.

K. CRUSE.

Über eine neuartige Technik papierchromatographischer, anorganischer Trennung berichten A. LACOURT, GH. SOMMEREYNS und G. WANTIER⁵. Der Kernpunkt besteht darin, daß zum Entwickeln (E) und zur Sättigung des Luftraumes (S) innerhalb der chromatographischen Kammer *unterschiedliche* organische Lösungsmittel Verwendung finden, beispielsweise für E Aceton-HCl, für S Benzol bzw. Methyläthylketon-HCl. Bei dieser Art der Handhabung treten zwar mit längerer Versuchsdauer wechselseitige Beeinflussungen zwischen Entwicklung und Luft-sättigung auf, die auch in daraus resultierenden Effekten des chromatographischen Verlaufs (z. B. der Entwicklungsdauer) in Erscheinung treten. Bei jedesmalig neuer Sättigung des Luftraumes sollen jedoch bestens reproduzierbare

¹ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **6**, 85 (1934); vgl. diese Z. **100**, 113 (1935).

² J. chem. Educat. **29**, 144 (1953). Marquette Univ., Milwaukee, Wisc. (USA).

³ J. chem. Educat. **30**, 20 (1953). Marquette Univ., Milwaukee, Wisc. (USA).

⁴ BURSTALL, F. J., G. R. DAVIES, R. R. LINSTEAD und R. A. WELLS: Nature (London) **163**, 64 (1949); vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53).

⁵ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 396 (1952). Freie Univ. Brüssel.

und auch quantitativ vorzüglich auswertbare¹ Chromatogramme erzielt werden. Vor allem ergeben sich mit dieser Technik eine Reihe sehr günstiger und interessanter neuer Trennungsmöglichkeiten für etwa 10–50 µg-Mengen. Sie wurde bereits für die Elemente *Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Aluminium, Titan, Blei, Uran, Zink, Cadmium, Silicium, Bor, Molybdän, Wolfram* und *Chrom* erprobt (ausführliche Belegwerte, auch für Trennungen, in der Originalarbeit). Zum Beispiel wurde *Bor* (jeweils 10 µg) nach Abtrennung von Mo und Si mit einem mittleren Fehler von 2,5%², *Uran* (50 µg) nach Trennung von Fe und Al mit einem solchen von 4%² wiedergefunden.

R. KLOCKMANN.

Nachdem H. ERLNMEYER, H. VON HAHN und E. SORKIN³ gezeigt hatten, wie Alkali- und Erdalkali-Ionen papierchromatographisch getrennt werden, und daß sie aus dem Chromatogramm nach H. SEILER, E. SORKIN und H. ERLNMEYER⁴ mit Violursäure auch qualitativ und quantitativ bestimmt werden können, haben die letzteren⁵ eine Methode ausgearbeitet, um *Na, K, Ca und Mg in Serum und Harn papierchromatographisch zu bestimmen*. — Vor der Analyse wird Whatman-Papier Nr. 1, zur Beseitigung störender Ca- und Na-Mengen des Papiers, 3 Tage nach der Absinkmethode mit 240 ml eines Gemisches aus n-Butanol-Wasser-Eisessig (10:10:4) gewaschen. Das Eiweiß des Serums (2 ml) wird mit 10 ml 20%iger Trichloressigsäure und 10 ml Wasser zur Fällung gebracht. 17 ml des Filtrats werden dann mit 20 ml Wasser verdünnt, auf *Amberlite 410* (Acetatform) gegeben (1 ml/min). Es wird mit der 3fachen Menge des Austauschvolumens an Wasser nachgewaschen, das Filtrat samt Waschwasser in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1 ml 2 n Essigsäurelösung aufgenommen. Zur Papierchromatographie⁴, die stark von der Temperatur und von der Verwendung völlig dicht schließender Tröge abhängt, werden auf dem verbehandelten Papier in 2,5 cm Abstand vom unteren Rand aufgetragen: 1. Kontrolllösungen mit oberen Kontrollwerten der 4 Elemente, in insgesamt 12 Auftragungen je 0,004 ml auf engem Raum, 2. die zu untersuchende Lösung in 12 Auftragungen je 0,004 ml zuzüglich einiger Auftragungen an K und Mg zur Sicherstellung eines Konzentrationsverhältnisses Na:K von etwa 15:1 und zur Verbesserung der Mg-Bestimmung, 3. untere Kontrollwerte in 7 Auftragungen je 0,004 ml. Das durch Infrarotbestrahlung oder Föhn getrocknete Papier — auch zwischen den einzelnen Auftragungen wird jeweils getrocknet — wird zylindrisch in einem Gemisch aus 80 Volumteilen 96%igem Alkohol und 20 Teilen 2 n Essigsäurelösung 14–16 Std entwickelt, dann 30 min bei 50° C getrocknet, mit 0,1 n frisch bereiteter Violursäure in Wasser besprüht, nochmals 30 min bei 50° C, dann noch 30 min bei 100° C getrocknet und in bläulichem Licht durch Umranden der Flecken und anschließendes Planimetrieren ausgewertet. Na und K zeigten in 5 Messungen eine Maximalabweichung vom Mittelwert von 3,1 bzw. 1,4%, Ca und Mg eine solche von 2 bis zu 7%. Einem konduktometrisch bestimmten Basengehalt von 148,9 mVal steht ein chromatographischer von 149,30 mVal gegenüber. — *Harn* kann direkt auf *Amberlite* gegeben werden. Ein Aminosäuregehalt stört nicht, ebenso erübrigen sich hier Zusätze. In 2 Bestimmungen betrugen die Fehler für Na, K, Mg und Ca 0,76, 0,9, 2,75 und 1,7%, vom Mittelwert.

¹ Nach an sich bekanntem und üblichem Prinzip: Zertrennen des Filterstreifens mit Hilfe parallel angesetzter und mit Farbreagens gesprühter Leitstreifen, Eluieren der in Frage kommenden Abschnitte und Bestimmen auf spektrographischem, polarographischem oder ähnlichem Wege.

² Bor in 17, Uran in 12 Analysen.

³ *Helv. chim. Acta* **34**, 1419 (1951); vgl. diese *Z.* **137**, 123 (1952/53).

⁴ *Helv. chim. Acta* **35**, 120 (1952); vgl. diese *Z.* **137**, 124 (1952/53).

⁵ *Helv. chim. Acta* **35**, 2483 (1952). Anstalt f. anorg. Chemie, Univ. Basel.

A. LACOURT, GH. SOMMEREYS und G. WANTIER¹ haben eine neue *chromatographische Trennung von Aluminium, Titan und Eisen* beschrieben und bei dieser, um einem Standardverfahren möglichst nahe zu kommen, alle die Einflüsse sorgfältig untersucht, die für die Gewinnung besonders guter, quantitativ auswertbarer Chromatogramme von anorganischen Kationen und Anionen allgemein von Bedeutung sind. Sämtliche Versuche werden nach dem Absteigeverfahren an 25 cm langen, 1 cm breiten Whatman-Papierstreifen Nr. 1 und 4 vorgenommen. 0,01 ml der Probelösung werden aufgebracht und in möglichst kurzer Zeit -- bei Al nicht über 10 min -- notfalls unter Infrarotlampen, aber nicht über 37° C getrocknet. Bereits die beim Auftragen der Probe verwendeten Lösungsmittel beeinflussen die Trennung: Essigsäure und Salpetersäure führen bei Al, Ti und Fe zu getrennten Flecken, aus salzsaurer Lösung sind Ti und Fe aber nur sehr schlecht trennbar. Natürlich ist die Wahl des Entwicklers von größter Bedeutung. Die für organische Substanzen geltende Eluierfähigkeit organischer Lösungsmittel gilt auch für anorganische Substanzen unabhängig von deren Konzentration. Für die Entwicklungsgeschwindigkeit ist besonders vorteilhaft, wenn die Sättigung der Tankatmosphäre wirklich erreicht ist. Entwickler und Sättigungslösungsmittel brauchen aber nicht identisch zu sein, die Entwicklungsgeschwindigkeit kann vielmehr oft bei entsprechender Auswahl zweier Lösungsmittel vorteilhaft beeinflusst werden². — Die Entwicklung nach dem Absinkverfahren soll die besten Chromatogramme liefern. Auch durch geeignete Wahl der Streifenform können Trennwirkungen verbessert werden. Wandert beispielsweise das Element größter Konzentration nicht, dann sind keilförmige Streifen mit der Auftragsstelle am breiten Ende und der nach unten hängenden Spitze ratsam. Auf diese Weise wurden z. B. 3 µg Ti und 3 µg Fe von 3000 µg Al bequem in 240 min getrennt. Die größte Breite des Streifens soll dabei auf das Volumen der Auftragslösung abgestimmt sein (3 cm für 0,1—0,3 ml). Ist umgekehrt Fe in größter Menge zugegen, so sind keilförmige Streifen mit der Auftragsstelle an der Spitze angebracht: Aus 0,1 ml einer salpetersauren Stahllösung mit 1432 µg Fe, 11,6 µg Ti, 374,2 µg Cr, 167,2 µg Ni und 7,6 µg Mg wurden in 330 min vollkommen getrennte Fe- und Ti-Flecken erhalten.

Für die Al-Fe-Ti-Trennung (je 10 µg in 0,01 ml an 1 cm breiten Streifen) werden als günstigste Bedingungen zur vollkommenen Trennung empfohlen: Bei Chloriden in 50%iger Salzsäure 60 min Entwickeln mit Aceton, das 25% Benzol enthält, oder 240 min mit Gemisch von Amylalkohol-Benzol-konz. Salzsäure (6:1:3), welches letzteres Verfahren auch bei Nitraten in 15%iger Salpetersäure, bei Chloriden in 15%iger Salzsäure mit 12% Eisessig und 16% Natriumacetat, bei Chloriden in 15%iger Salzsäure mit 10% Citronensäure oder Weinsäure in 240 min gut getrennte Flecken liefert.

Zur quantitativen Bestimmung werden die Flecken der Chloride ausgeschnitten, mit 1—5%iger Salzsäure oder 0,25—0,5%iger Schwefelsäure eluiert und dann nach bekannten Verfahren colorimetriert. Die Genauigkeit der Analyse ist allein durch die Colorimetrie zu $\pm 2\%$ gegeben.

K. CRUSE.

Zu einer Schnellbestimmung organischer Säuren durch Papierchromatographie empfehlen F. W. DENISON jr. und E. F. PHARES³ die folgende Arbeitsweise: Etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mVal zu prüfender Säure in Wasser oder organischem Lösungsmittel werden auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht. Dabei ist zu beachten, daß die Tüpfel 4 cm voneinander und 3 cm vom unteren Papierrand entfernt aufgetragen werden

¹ Analyst (London) **77**, 943 (1952). Univ. Brüssel.

² LACOURT, A., GH. SOMMEREYS und G. WANTIER: C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 2426 (1951); vgl. diese Z. **136**, 289 (1952).

³ Analyst. Chemistry **24**, 1628 (1952). National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

und daß ihr Durchmesser 1 cm nicht übersteigt. Die letztere Forderung ist gegebenenfalls durch wiederholtes Aufsetzen von Lösungsmengen von etwa 5 μ l zu erreichen. Das zu einem Zylinder gebogene Papier wird in ein Glasgefäß gestellt, dessen Boden etwa 1 cm hoch mit Lösungsmittel bedeckt ist. An solchen wurden geprüft Gemische von Äther-Eisessig-Wasser (13:3:1 bzw. 14:1:1), Äther-Ameisensäure-Wasser (14:0,2:1,8) und Aceton-Äther-Eisessig-Wasser (6:6:3:1), von denen sich das erstgenannte im Mischungsverhältnis 13:3:1 bei weitem als das vorteilhafteste erwies. Zur Identifizierung jeder Säure ist aber mehr als ein Lösungsmittelsystem notwendig. Der Entwicklungstrog ist luftdicht abzuschließen; nach dem Vorschlag der Verf. empfiehlt es sich, ihn mit einem Glasdeckel zu versehen, der mit Neoprenkitt gedichtet wird. Die vorgenannten Lösungsgemische saugen sich sehr schnell hoch; 15 cm werden in etwa 1,5 Std durchlaufen. Nach beendeter Entwicklung wird das Filterblatt getrocknet, wozu sich die Verf. eines kräftigen, über die Papierfläche geblasenen Dampfstromes bei gleichzeitiger Infrarotbestrahlung bedienen. Es gelingt hierbei, die Essigsäure in 5–10, Ameisensäure in 15 min restlos zu entfernen. Zur Erkennung der Tüpfel wird mit neutralisierter oder schwach alkalischer Bromkresolgrünlösung (0,04% in 95%igem Äthanol) besprüht. Die zugehörigen R_f -Werte¹ betragen für Weinsäure 0,09, Oxalsäure 0,12, Citronensäure 0,15, Äpfelsäure 0,25, α -Ketoglutaräure 0,36, Glykolsäure 0,45, Malonsäure 0,52, Brenztraubensäure 0,21 und 0,56, Milchsäure 0,72, Bernsteinsäure 0,76, Fumarsäure 0,90, Oxalessigsäure 0,46. — Eine Reihe von Einzelheiten wird abschließend näher erörtert; es sei hierzu auf die Originalarbeit verwiesen.

R. KLOCKMANN.

Für die papierchromatographische Trennung von Phenolen hat sich nach T. NAKABAYASHI und SH. NISHIDA² eine Mischung aus n-Butanol, Benzol, Essigsäure und Wasser im Vol.-Verhältnis 1:5:1:0,5 besser bewährt als andere Lösungsmittel. Als Sprühreagenzien empfehlen Verf. 1%ige Lösungen von p-Benzochinon oder p-Nitrosodimethylanilin; die besprühten Chromatogramme werden dabei mit Ammoniak- bzw. Salzsäuredämpfen behandelt.

H. SPERLICH.

Zu einer quantitativen Bestimmung von d-Glucose und ihrer Oligosaccharide bedienen sich R. J. DIMLER, W. C. SCHAEFER, C. S. WISE und C. E. RIST³ der papierchromatographischen Technik unter nachfolgender Elution und colorimetrischer Messung der Reaktionsfärbung mit *Anthron*. Die zu prüfende Lösung wird in Tropfchen zu höchstens 1 μ l, und zwar unter jedesmaliger Zwischentrocknung, so oft übereinander getüpfelt, daß der mengenmäßig geringste Lösungsbestandteil zu wenigstens 15–30 μ g vorliegt. Es wird dabei eine besondere Art des Tüpfelns empfohlen, wie sie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Das chromatographische Filterblatt besteht aus 3 parallelen Teilstreifen, von denen allein der mittlere (B) der eigentlichen Analyse dient, während es sich bei A und C um Leitstreifen zur Ortsbestimmung der fortgewaschenen Tüpfel für das spätere Zerschneiden des Streifens B handelt. Die Analysenlösung wird außer auf Streifen B in gleicher Volumen- (= Tropfen)menge wie dort, nur in separater Anordnung, auf einem besonderen Filterblatt von 4 $\times$ 6 cm aufgetüpfelt, wie dies gleichfalls der Abb. 1 (oberes Teilbild) zu entnehmen ist. Dieses Filterblatt wird nicht entwickelt, sondern dient als Kontrolle für die Gesamtmenge aufgebrachter Kohlenhydrate. Zur Entwicklung des Chromatogramms wird entweder ein Gemisch n-Butanol-Pyridin-Wasser (6:4:3) oder Fuselöl (Kp. 121–129° C)-Pyridin-Wasser (1:1:1) empfohlen. Nach 1stündi-

¹ Entwicklung mit Äther-Eisessig-Wasser (13:3:1).

² J. agric. chem. Soc. Japan **26**, 333 (1952) [Japanisch] (nach engl. Zusammenfassung ref.). Kyushu Univ.

³ Analyt. Chemistry **24**, 1411 (1952). North. Region. Res. Lab., Peoria, Ill. (USA).

gem Trocknen an der Luft (Restspuren der genannten Lösungsmittel sind ohne Bedeutung!) werden die Leitstreifen abgeschnitten, entweder mit 3,5-Dinitrosalicylatreagens (0,5%ig in n Natronlauge) oder der empfindlicheren ammoniakalischen Silbernitratlösung (5%ig) besprüht, an der Luft getrocknet und zur Sichtbarmachung der Tüpfel auf 105° C (bei Dinitrosalicylat) bzw. 80° C (bei Silberreagens) erhitzt. Auf Grund der nun erkennbaren Lage der interessierenden Zonen werden die entsprechenden Stellen des nicht besprühten Hauptstreifens herausgeschnitten.

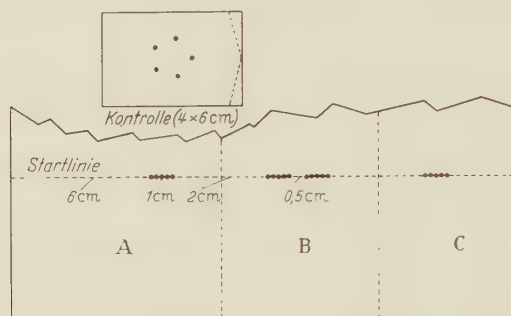


Abb. 1. Tüpfelungsschema für die Zuckerchromatographie nach DIMLER u. Mitarb.

die Ausschnitte am einen Ende ganz flach zugespitzt, nahe dem entgegengesetzten Ende umgeknickt und mit dem Knickrand zwischen 2 kleine Glasplatten geklemmt, die ihrerseits in einem mit Wasser beschickten Trog (das Ganze im geschlossenen, mit Wasserdampf gesättigten Exsiccator!) so angeordnet sind, wie dies aus der Schemazeichnung (Abb. 2) hervorgeht. Das Wasser des Troges saugt sich capillar zwischen den Glasplatten hoch und in den Filterstreifen ein, wandert in letzterem abwärts und tropft schließlich in untergestellte 10 ml-Bechergläschen. Man läßt

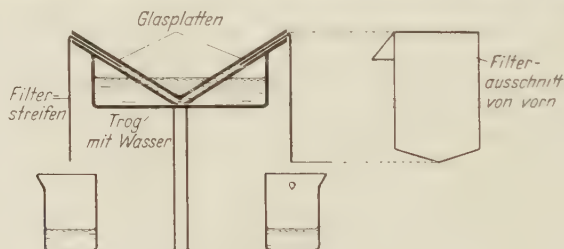


Abb. 2. Elutionsvorrichtung nach DIMLER u. Mitarb.

2—3 Std lang (angepaßt der Art des verwendeten Papiers¹) durchwaschen, während welcher Zeit etwa 8—12 Tropfen Eluat mit der Gesamtmenge des jeweiligen Kohlenhydrats abtropfen. Saccharide höheren Molekulargewichts erfordern etwas längeres Auswaschen (4—5 Std). Die Eluate werden auf 10 ml oder mehr — einer Konzentration von 3—30 µg/ml entsprechend — verdünnt und nach Zusatz von täglich frisch bereiteter Anthronlösung (0,2 g auf 100 ml konz. Schwefelsäure) unter Einhaltung der für diese Reaktion erforderlichen Technik² bei 620 mµ photometriert.

¹ Die Verf. verwenden die Sorte Whatman Nr. 1.

² Vgl. MC CREADY, R. M., J. GUGGOLZ, V. SILVEIRA u. H. S. OWENS: *Analyt. Chemistry* **22**, 1156 (1950); vgl. diese Z. **133**, 384 (1951). — SEIFTER, S., S. DAYTON, B. NOVIC u. E. MUNTWYLER: *Arch. Biochem.* **25**, 191 (1950).

Die Bestandteile binärer, ternärer und komplizierterer Mehrstoffgemische (u. a. d-Glucose, Maltose, Isomaltosyl-d-glucose, z. T. mit höheren Sacchariden) lassen sich nach Belegzahlen der Verf. durchweg auf 5, mindestens aber auf 10% genau bestimmen. Weitere Einzelheiten, besonders die Frage der erzielbaren Genauigkeit, werden in der Originalarbeit ausführlich erörtert.

R. KLOCKMANN.

Die papierchromatographische Trennung der N-Glucoside von o-, m- und p-Aminobenzoessäure, Sulfanilamid, Sulfanilsäure und ihren Derivaten gelingt nach Y. INOUE, K. ONODERA, J. SHISHIYAMA und SH. KITAOKA¹ mit folgenden Lösungsmitteln: 1. Phenol mit 0,1%iger Ammoniaklösung (10%), 2. wassergesättigtes Butanol + Äthanol (9:1), 3. Butanol gesättigt mit 3 n Ammoniaklösung + Äthanol (9:1), 4. wassergesättigtes Butanol. Zur Sichtbarmachung werden die Papierstreifen zunächst 10 min bei 80° C getrocknet (Spaltung der Glucoside) und dann mit einer Lösung von 0,5 g Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml schwefelsäurehaltigem Äthanol besprüht.

H. SPERLICH.

Eine einfache chromatographische Mikrobestimmungsmethode von Harnstoff in Harn, Serum, Liquor und Ascites wird von H. J. HÜBENER, F. BODE, H. J. MOLLAT und M. WEHNER² beschrieben. Werden harnstoffhaltige Lösungen in üblicher Weise an 12 mm breiten Streifen Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043b chromatographiert, indem mit Butanol-Wasser-Eisessig-Gemisch entwickelt wird, und werden die Streifen anschließend rasch durch salzsaure p-Dimethylaminobenzaldehydlösung nach EHRLICH gezogen, dann ist die Harnstoffzone an intensiv gelber Farbe kenntlich ($R_f = 0,4$), deren Farbintensitätsmaximum nach 24 Std erreicht ist und dann über mehrere Monate erhalten bleibt. — Auf 12 mm breiten Papierstreifen ist der Logarithmus der Länge der Zone zwischen 3 und 100 μ g der Konzentration fast linear proportional. Wird die Farbzone ausgeschnitten, 24 Std mit Pyridin eluiert und das Eluat bei 449 m μ spektrophotometriert, so ist bei Vergleich mit „Leerstreifen“ und an Hand einer Eichkurve Harnstoff mit einer Genauigkeit bestimmbar, die weder von der Urease-Methode noch über die Fällung mit Xanthidrol erreicht wird.

K. CRUSE.

Zu einer einfachen quantitativen Bestimmung von Aminosäuren in Papierchromatogrammen bedienen sich E. HILLER, F. ZINNERT und G. FRESE³ des folgenden, besonders für Serienbestimmungen gedachten Verfahrens: Es werden Papierstreifen von 58 $\times$ 4 cm aus der Schleicher & Schüll-Sorte 2043b verwendet, die aus Bogen senkrecht zur Faserrichtung geschnitten werden. Die Aminosäurelösung wird nicht als Fleck aufgetropft, sondern — aus Gründen der späteren photometrischen Auswertung — mittels einer Spezialmikropipette in Form eines etwa 3 cm langen Striches auf das Papier aufgetragen und eintrocknen gelassen, worauf das Chromatogramm in absteigender Technik mit Phenol/Wasser (3:1) in einer Blausäureatmosphäre entwickelt wird, bis die Front 40 cm weit gelaufen ist. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei 90–100° C im Trockenschrank wird der Streifen mit einer 0,2%igen Lösung von Ninhydrin in wassergesättigtem Butanol besprüht und genau 5 min bei 105° C getrocknet. Die gefärbten Chromatogramme werden mit Bromnaphthalin-Paraffinöl transparent gemacht und in einem geeigneten Photometer ausgemessen. Man erhält annähernd GAUSSsche Farbstoffverteilungs-

¹ J. agric. chem. Soc. Japan **26**, 329 (1952) [Japanisch] (nach engl. Zusammenfassung ref.). Univ. Kyoto.

² Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 136 (1952). I. Med. Klin. u. Inst. vegetat. Physiol., Frankfurt a. M.

³ Biochem. Z. **323**, 245 (1952). I. Mediz. Klinik, Univ. München.

kurven, deren Flächen ihrerseits mit dem Planimeter auszumessen sind. Der Planimeterwert ist für die einzelne Aminosäure eine charakteristische Funktion der Menge; bei Glutamin- und Asparaginsäure sowie bei Tyrosin erwies sich die Abhängigkeit als streng linear, bei den anderen untersuchten Aminosäuren, Glycin, Serin, Alanin, Leucin und Valin als schwach gekrümmt, aber dennoch zur Auswertung bestens geeignet. Der absolute Fehler betrug in den meisten Fällen 2, höchsten 3 μg ; der mittlere Fehler bei Größenordnungen von 20—100 μg wird zu $\pm 3\%$ geschätzt. Die Angaben sind durch Diagramme und zahlreiche Analysenzahlen bekannter Aminosäuregemische belegt.

Nach einem anderen Prinzip verfahren F. BODE, H. J. HÜBENER, H. BRÜCKNER und K. HOERES¹. Ihre Methode stützt sich auf die Kupferkomplexe der Aminosäuren, nachdem diese bereits mit Ninhydrin in Reaktion getreten sind, also auf diejenigen Umsetzungsprodukte, die kürzlich von Th. WIELAND und E. KAWERAU² zur Konservierung von ninhydringefärbten Chromatogrammen angegeben wurden. Fast alle Aminosäuren zeigen nämlich nach der Ninhydrineinwirkung auf dem Chromatogramm durch anschließendes Besprühen mit einem bestimmten „Kupferreagens“ eine gleichmäßig rote Farbe, die sich leicht mit Methanol eluieren läßt; das Absorptionsmaximum des Metallfarbstoffs liegt bei 510 m μ . — *Arbeitsweise.* Auf Papier Nr. 2043 b (Schleicher & Schüll) werden Konzentrationsreihen aus 0,02 molaren Lösungen aufgetragen, die Chromatogramme mit Butanol-Eisessig-Wasser entwickelt, bei 80—100° C getrocknet und mit einer 0,5%igen Lösung von Ninhydrin in mit Wasser gesättigtem Butanol besprüht. Man wartet etwa $\frac{1}{2}$ Std die Entwicklung der Ninhydrinreaktion ab. Darauf wird das Chromatogramm mit Wasser fein besprüht (wobei eine deutliche Vertiefung der Farbtöne eintritt), nochmals getrocknet, wieder mit Ninhydrin besprüht und erneut gut getrocknet. Verf. nehmen jedes Besprühen von *beiden* Seiten des Chromatogrammes vor. Nimmehr wird es, gleichfalls von beiden Seiten, bis zum völligen Umschlagen des Farbtons mit dem „Kupferreagens“ besprüht. Dieses wird durch Mischen von 1 ml gesättigter Kupfernitratlösung mit 0,2 ml 10%iger Salpetersäure und Auffüllen mit 95%igem Äthanol auf 100 ml bereitet. Die Flecken werden ausgeschnitten und weiterhin grob zerschnitten, der Farbstoff wird mit Methanol eluiert. Ein Leerstreifen wird als Blindwert in gleicher Weise mitbehandelt. Nimmehr bestimmt man die Extinktion gegen den Leerwert des Papiers, der seinerseits gegenüber reinem Methanol etwa 98% (Durchlässigkeit) beträgt. Alle untersuchten Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin, Histidin, Glutaminsäure, Prolin, Cystein, Tyrosin, Valin und Serin) folgen dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz. Mit Ausnahme von Tyrosin, Cystein und Prolin lassen sie sich auch, in molare Relation gesetzt, auf einer einzigen Kurve vereinigen. Bemerkenswerterweise (und für die Identifizierung wertvoll) zeigen Cystein und Lysin nach Ninhydrinfärbung in gefiltertem UV-Licht rote Fluoreszenz. Auch Polypeptide und ungespaltenes Eiweiß — von denen das letzte am Startpunkt zurückbleibt — lassen sich nach der geschilderten Methode anfärben, bieten jedoch in ihrer quantitativen Erfassung noch Schwierigkeiten.

R. KLOCKMANN.

Über die Anwendung der Papierchromatographie zur Untersuchung von Urtinkturen des Homöopathischen Arzneibuches berichtet P. HAGEDORN³. Der Verf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß sich Tinkturen aus nahe verwandten Pflanzen papierchromatographisch unterscheiden lassen.

¹ Naturwissenschaften **39**, 524 (1952). I. Med. Klinik, Univ. Frankfurt/M.

² Nature (London) **168**, 4263 (1951).

³ Dtsch. Apotheker-Ztg. **92**, 985 (1952).

Über die papierchromatographische Trennung und Bestimmung einiger Sulfonamide berichtet G. WAGNER¹. Als Lösungsmittel eignen sich saure und ammoniakalische Butanol-Wassergemische. 1. n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), 2. n-Butanol-10%iges Ammoniak (50:25). Die Sichtbarmachung der Sulfonamide erfolgt durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol: Man besprüht das Papier mit einer frisch bereiteten Lösung von 1,0 g Natriumnitrit in 100 ml n Salzsäure und nach 1 min mit einer Lösung von 0,5 g β -Naphthol in 100 ml n Kalilauge. Dann trocknet man bei 60° C im Trockenschrank. 2—3 μ g Sulfonamid sind noch deutlich nachweisbar. Sulfonamide mit nahe beieinanderliegenden R_f -Werten können durch weitere Reagenzien unterschieden werden, z. B. mit ammoniakalischer Silbernitratlösung (Badional), Besprühen mit salpetriger Säure und Erhitzen auf 100° C (Thiazolderivate). Zur quantitativen Bestimmung werden die Sulfonamide aus dem Papier mit Methanol extrahiert und nach dem Abdampfen des Methanols in Aceton gelöst. Dann wird diazotiert und mit Thymol alkalisch gekuppelt. Der entstandene Farbstoff wird im Stufenphotometer mit dem Filter S 47 gemessen. — Es wurden die Sulfonamide *Prontalbin*, *Albucid*, *Eubasin*, *Eleudron*, *Globucid*, *Aristamid*, *Euvernil*, *Badional*, *Loranil* untersucht und Trennungen zwischen 2—3 von diesen Stoffen ausgeführt.

Für den papierchromatographischen Nachweis von Alkaloiden empfehlen D. N. GORE und J. M. ADSHEAD² eine 0,2%ige Jodlösung (Gew./Vol.) als Sprühreagens. Das Reagens muß mit einem Preßluftzerstäuber aufgetragen werden, der einen gleichmäßigen, tropfenfreien Nebel liefert; die üblichen Handzerstäuber sind unbrauchbar. Als Lösungsmittel wurden verwendet: 1. n-Butanol-Eisessig-Wasser (40:10:50), 2. n-Butanol-Ameisensäure-Wasser (10:1:10), 3. n-Butanol-Propionsäure-Wasser (10:1:10). (Nach den mitgeteilten Tabellen ist die Trennwirkung dieser Lösungsmittel jedoch ungenügend. Der Ref.) Bemerkenswert ist, daß Codeinphosphat mit Lösungsmittel 1 einen Fleck, mit Lösungsmittel 2 drei Flecke und mit Lösungsmittel 3 zwei Flecke gibt.

H. SPERLICH.

Einige alkaloidhaltige Tinkturen nach der helvetischen Pharmakopoe wurden von A. HAKIM und A. MIRIMANOFF³ papierchromatographisch untersucht. Bei eindimensionaler Chromatographie wurden die Alkaloide von Tinkturen der Nachtschattengewächse in zwei Hauptgruppen getrennt. Die zweidimensionale Chromatographie führte zum Nachweis von vier Substanzen, die mit dem Reagens von DRAGENDORFF reagieren. In Brechnußtinktur enthaltenes Brucin und Strychnin lassen sich durch eindimensionale Chromatographie sehr gut trennen. In Lobelientinktur wurden vier, in Baldriantinktur zwei Alkaloide festgestellt. Neben den Tinkturen wurden der Papierchromatographie auch Lösungen von Strychninsulfat, Brucin, Hyoscyamin, Scopolamin, Atropin und deren Gemische unterworfen. Es wurden dabei folgende Lösungsgemische verwendet: A. tert. Butylalkohol, n-Butylalkohol, 15%ige Salpetersäure (25:25:15). B. tert. Butylalkohol, Chloroform, Methanol, 10%iges Ammoniak (75:10:20:25). C. Benzol, Chloroform, Methanol, 10%iges Ammoniak (75:10:20:25), D. tert. Butylalkohol, Aceton, 10%ige Salpetersäure (25:25:15). E. Äthanol, Aceton, 10%ige Salpetersäure (25:25:15). F. tert. Butylalkohol, n-Butylalkohol, 15%ige Schwefelsäure (25:25:15). Die Entwicklung der Tüpfel erfolgte mit Joddampf⁴ (in etwas modifizierter Ausführungs-

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285**, 409 (1952). Pharmaz.-chem. Inst., Univ. Greifswald.

² J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 803 (1952).

³ Arch. des Sci. (Genf) **4**, 335 (1951). Univ. Genf.

⁴ MUNIER, R., and M. MACHEBOEUF: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **31**, 1144 (1949); **32**, 192 (1950); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

form) und mit dem Reagens von DRAGENDORFF, das mit Essigsäure und Wasser (10:20:60) verdünnt wird. Die Brechnuß- und Nachtschatten- (Belladonna-, Stechapfel- und Bilsenkraut-)tinkturen wurden eindimensional mit Lösungsmittel A, D, E, F chromatographiert. Beim zweidimensionalen Verfahren wurde gefunden, daß die Verwendung des gleichen Lösungsmittels besser ausgebildete und schärfer getrennte Tüpfel herbeiführt. Die einzelnen R_f -Werte werden für beide Dimensionen bei Brechnuß- (mit F-Lösung), Aconit- (mit B oder C), Lobelien- (B), Baldrian- (B), Bilsenkraut-, Stechapfel- und Belladonnatinkturen (alle mit D oder E) tabellarisch wiedergegeben.

H. FREYTAG.

Bei gravimetrischen mikrochemischen Bestimmungen nach der Methode der „drei Wägungen“ wird von I. L. TEODOROVIC¹ vorgeschlagen, die Bestimmung in 2,5—5 ml großen länglichen Porzellantiegeln durchzuführen, den Niederschlag zu zentrifugieren und das Zentrifugat mit einer 0,8—1,0 mm starken Capillare abzusaugen. Als Beispiel wird die Mikrobestimmung von Blei angeführt. Der relative Fehler beträgt in diesem Falle —0,07 bis —0,31%.

A. TROFIMOW.

An Stelle von Chloramin T kann nach B. N. AFANASEV² mit gleichem Erfolg das analoge Benzolderivat *Chloramin B*, $C_6H_5SO_2NNa \cdot Cl \cdot 3H_2O$, zur oxydimetrischen Bestimmung organischer Stoffe verwendet werden. Dichloramin T oder auch B , $CH_3C_6H_4SO_2N \cdot Cl_2$ bzw. $C_6H_5SO_2N \cdot Cl_2$, und Azochloramid $H_2N \cdot (ClN) \cdot (Cl \cdot N) \cdot N \cdot C \cdot (NCl)NH_2$, besitzen analoge Eigenschaften und einen hohen Gehalt an aktivem Chlor, können jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren nicht in der Maßanalyse angewandt werden.

A. TROFIMOW.

Die Mikrotitration schwacher Säuren bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, gibt nach H. JERIE³ in der Hitze einen unsicheren Endpunkt. Deswegen soll die Probelösung im letzten Stadium kalt austitriert werden. Man arbeitet wie folgt: Die zu titrierende Säure wird in einem 100 ml-ERLENMEYER-Kölbchen aus Quarz unter Anwendung des von G. KAINZ⁴ vorgeschlagenen Kühlpfens 30 sec gekocht, der Kühlpfaden mit 2—3 ml heißem Wasser abgespült und die Lösung in der Hitze nach Zusatz von nur einem Tropfen 1% iger Phenolphthaleinlösung mit 0,01 n Natronlauge so weit titriert, daß die Probelösung eben noch farblos bleibt oder höchstens eine schwache, nur wenige Sekunden bestehen bleibende Rosafärbung annimmt. Dann wird der Titrierkolben sofort mit einem Natronasbestrohr verschlossen und unter dem Wasserstrahl gekühlt. Die erkaltete Probelösung wird, falls sie farblos geblieben ist, unmittelbar mit der 0,01 n Natronlauge austitriert. Rot gewordene Proben entfärbt man vor dem Austitrieren zunächst mit 0,01 n Säure, die natürlich in Abzug zu bringen ist. Zum Austitrieren sollen nicht mehr als 5 Tropfen Lauge verbraucht werden.

R. LANG.

Als neue Redoxindicators werden von V. M. ČERKASOV⁵ *p*- und *m*-*N*-Phenylaminobenzoensäuren angeführt. Die Einführung der Carboxylgruppe in das Diphenylaminmolekül erhöht das Redoxpotential des Indicators, wobei die Stellung der

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1394 (1950) [Russisch]. Med. Molotow-Inst., Taschkent.

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1011 (1950) [Russisch]. Landwirtschaftl. Inst., Sverdlovsk.

³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) 40, 189 (1952). Univ. Melbourne (Australien).

⁴ Mikrochim. verein. Mikrochim. Acta (Wien) 35, 89 (1950); vgl. diese Z. 132, 186 (1951).

⁵ Ž. obšč. Chim. 23, 121 (1953) [Russisch]. Wissensch. Inst. f. Epidemiologie u. Mikrobiol., Dnjepropetrovsk.

Gruppe keinen Einfluß ausübt. Beide Säuren besitzen ein Potential von etwa 1,12 V. sehr nahe dem Redoxpotential von Phenylanthranilsäure. Als Redox-indicatoren können die angeführten Verbindungen ebenso wie Phenylanthranilsäure¹ bei der Titration mit starken Oxydationsmitteln wie Dichromat und Salzen des 4wertigen Cers verwendet werden. Die Darstellung der Säuren durch Einwirkung von Anilin auf p- und m-Jodbenzoesäure in Gegenwart von Kupferpulver wird beschrieben. — *p-N-Phenylaminobenzoesäure* (I), F. 158—159° C, bildet farblose Nadeln, löslich in Äther und Benzol, schwerlöslich in Alkohol und Wasser. Ausbeute 15%; der Methylester und das Hydrazid sind als Indicatoren nicht anwendbar, da die Färbung irreversibel ist. — *m-N-Phenylaminobenzoesäure* (II), F. 140—141° C, bildet farblose Prismen, leichtlöslich in Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Alkohol, Ausbeute 7%. Die optimalen Aciditäten, bei welchen die Indicatoren anzuwenden sind, betragen für I 9 n, für II 10 n; die Farbumschläge erfolgen von farblos in schwach Violett (I), bzw. schwach Violett, schnell in Rosa übergehend (II); unter den optimalen Bedingungen sind die Färbungen bei I 12 Std, bei II 1 Std beständig. Man verwendet 0,001 molare Indicatorenlösung, hergestellt durch Auflösen von 0,213 g Reagens und 0,1 g Soda in 1 Liter Wasser.

A. TROFIMOW.

Ein Photometer für die Colorimetrierung in ultraviolettlem Licht wird von K. P. STOLJAROV und I. A. STOLJAROVA² beschrieben. Hierbei wird nicht die Eigenfarbe der zu untersuchenden Lösung verglichen, sondern die Intensität der Photolumineszenz eines Leuchtschirms, welche abhängig ist von dem Absorptionsgrad des Lichtes im gegebenen Gebiet des Spektrums in der zu untersuchenden Lösung. Die verwendeten Schirme werden erregt von Strahlen mit der Wellenlänge von 365 m μ (ZnS · Cu, ZnS · Sb, Mn) und 313 m μ [Uranglas und Ca₃(PO₄)₂, F · Bi, Mn]. Uranglas kann auch im Gebiet von 254 m μ verwendet werden. Es ist zweckmäßig, mit solchen Stoffen zu arbeiten, welche weiß oder schwachgelb leuchten. Die Empfindlichkeit ist größer als bei visueller Messung und beträgt 0,2—0,3 μ g/ml. Als Beispiel wird die Bestimmung von Spuren Eisen und Kobalt angeführt. Man säuert in einem 25 ml-Meßkolben die zu untersuchende Lösung mit 0,5 ml Salpetersäure (1:1) an, gibt 2,5 ml 10% ige KSCN-Lösung zu und verdünnt bis zur Marke. Die Lösung wird in eine 25 ml große planparallele Quarzküvette übergeführt, und mit dem Photometer wird die optische Dichte der Lösung gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Es können 0,005—0,2 mg Eisen in 25 ml Lösung bestimmt werden; der relative Fehler beträgt 1—2%. Kobalt stört nicht bis zu einer Konzentration von 7,5 μ g je 25 ml Lösung, Nickel bis 7,0 μ g je 25 ml Lösung.

A. TROFIMOW.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Kupfer. Als neues Reagens zum empfindlichen Mikronachweis von Kupfer verwendet L. DIVIŠ³ den 2-Isatoximmethyläther, der mit Kupfersalzen schon in schwach saurer Lösung eine violette, in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln (besonders Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) leicht lösliche innerkomplexe Verbindung gibt. Diese ist nach ihrer Bildung auch gegenüber schwachem Alkali beständig. Der Reagenzüberschuß wird durch Schütteln mit verdünntem Alkali unter Bildung farbloser Zersetzungsprodukte entfärbt. Die Grenze der Nach-

¹ Vgl. V. M. ČERKASOV und A. V. KIRSANOV, Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **2**, 143 (1936); vgl. diese Z. **111**, 196 (1937/38).

² Ž. analyt. Chim. **8**, 33 (1953) [Russisch]. Staatl. Schdanov-Univ. Leningrad.

³ Chem. Listy **46**, 660 (1952) [Tschechisch]. Techn. Hochschule, Prag.

weisbarkeit liegt bei $0,005 \mu\text{g Cu}$; diese Menge ist noch in der Verdünnung 1:10⁹ nach dem Ausschütteln mit CCl_4 nachweisbar. Außer Kupfer geben nur Quecksilber (I und II) und Eisen(III) mit dem Reagens in saurer Lösung beständige Verbindungen (orangerot bzw. grün). In Anwesenheit geeigneter Komplexbildner (Jodid, Chlorid, Rhodanid für Hg; Fluorid, Phosphat, Tartrat für Eisen) gelingt der Kupfernachweis auch neben einem Überschuß der beiden Metalle, nämlich neben der 26666fachen Menge Eisen (Tartrat) oder der 100000fachen Menge Quecksilber (Jodid). Störungen durch hydrolysierbare Salze (Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+}) werden durch Tartratzusatz beseitigt. Das Reagens wird als 0,002% ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff angewandt.

Die vorstehende Reaktion mit 2-Isatoximmethylather kann nach L. Diviš und J. ŠKODA¹ auch zur quantitativen Mikrobestimmung von Kupfer verwendet werden. Das Absorptionsmaximum der violetten Verbindung liegt bei 539 m μ , die Farbe der Lösung wird mit Grünfilter vom Schwerpunkt 540 m μ gemessen. Die Farbintensität ist im Konzentrationsbereich von 0,5—20 $\mu\text{g Cu}$ je 5 ml Chloroform linear abhängig von der Kupferkonzentration. Bei höheren Kupferkonzentrationen ist die Eichkurve gekrümmt. Die Kupferbestimmung gelingt in einem pa-Bereich von 5—10. Die Farbe ist mindestens 20 Std lang unverändert haltbar. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt die schwach salpetersaure Lösung, die 0,5—50 $\mu\text{g Cu}$ enthalten darf, mit 2 ml der 0,05% igen wäßrigen Lösung des Reagenses, fügt 1 Tropfen Ammoniak hinzu, füllt mit Wasser auf 10 ml auf und schüttelt 2 min lang kräftig mit 5 ml Chloroform. Hierauf fügt man 10 Tropfen 1% ige Natronlauge hinzu und schüttelt 5 min lang sehr intensiv, um den Reagensüberschuß zu zerstören. Nach Trennung der Schichten erfolgt die Farbmessung in der Chloroformlösung gegen reines Chloroform. Eine Blindprobe mit dem Reagens allein ist durchzuführen. Das Chloroform ist vor der Verwendung sehr sorgfältig durch Waschen mit Äthylalkohol und Wasser sowie durch Destillation zu reinigen.

H. KURTENACKER.

Über die Verwendung von Salicylaminen zur Bestimmung von Kupfer und Nickel stellten A. P. TERENTEV, E. G. RUCHADZE und Z. A. FADEEVA² Untersuchungen an. Es wurden insbesondere die tricyclischen Innerkomplexsalze (monometallische Komplexe) von Kupfer und Nickel mit Disalicylal-azin, -athyliendiamin, -propyliendiamin und -o-phenyliendiamin berücksichtigt. Binmetallische Komplexe bilden 5 Ringe. Hierbei wurde festgestellt, daß die bicyclischen innerkomplexen Salze von Cu^{2+} und Ni^{2+} der Kondensationsprodukte von Salicylaldehyd mit Diaminen beständiger sind als die entsprechenden bicyclischen Salze mit Salicylalmonoaminen. Disalicylalpropyliendiamin (A) als 1% ige alkoholische Lösung kann für die quantitative Bestimmung von Cu^{2+} und Ni^{2+} verwendet werden. — *Bestimmung von Kupfer.* Man gibt zu einer 5—25 mg Cu^{2+} enthaltenden Lösung 3—4 Tropfen Methylrot- oder Bromthymolblaulösung und 10% ige Natriumacetatlösung bis zur Gelb- bzw. Blaufärbung der Lösung, danach tropfenweise Reagenslösung A, wobei ein violetter Niederschlag ausfällt, der nach Verdünnen auf 100 ml und 6 Std langem Stehen filtriert wird. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 130° C. Umrechnungsfaktor 0,1848, Molekulargewicht 343,8. Der Bestimmungsfehler beträgt 0,04—0,3%. — *Bestimmung von Nickel.* a) *Gewichtsanalytisch.* Man verdünnt eine 5—25 mg Ni^{2+} enthaltende Lösung mit Wasser auf 100 ml, gibt 10—15 ml 10% ige Natriumacetatlösung zu (die Lösung muß in Gegenwart von Bromthymolblau schwachblau gefärbt sein), erwärmt zum Sieden und gibt tropfenweise Reagenslösung A zu, wobei gelborange gefärbte Nadeln ausfallen. Man erwärmt noch 5—10 min, filtriert nach 3—8 Std, wäscht mit Wasser und trocknet

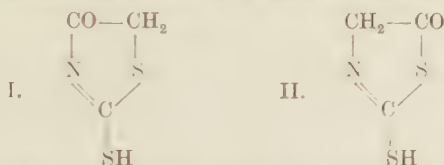
¹ Chem. Listy 46, 662 (1952) [Tschechisch], Techn. Hochschule, Prag.

² Ž. anal. Chim. 7, 120 (1952) [Russisch], Staatl. Lomonossow-Univ., Moskau.

bei 110–120° C. Umrechnungsfaktor 0,1731, Molekulargewicht 339,00, Bestimmungsfehler 0,40–0,66%. — b) *Colorimetrisch*. 1–0,1 mg Nickel können colorimetrisch nach der Methode der Standardserien bestimmt werden. Zur Herstellung der Standardlösungen werden in 70–80 ml große Reagensgläser verschiedene Mengen Nickelsulfatlösung (1 ml Lösung = 1 mg Ni) eingefüllt. Man verdünnt dann bis 50 ml, versetzt mit 1,5 ml 10%iger Natriumacetatlösung, dann mit 1 ml 1%iger Disätylpropyldiaminlösung in Methanol, erwärmt 15–20 min auf dem Wasserbad, kühlt ab, gibt 5 ml Isoamylalkohol zu, schüttelt gut durch und läßt die Schichten absetzen. Mit der zu untersuchenden Lösung wird genau so verfahren. Die orangefarbene Färbung wird im durchfallenden Licht verglichen. Co^{2+} wird mit der Reagenslösung nicht gefällt, bildet jedoch eine hellbraune, in Wasser lösliche Verbindung, die in Isoamylalkohol unlöslich ist.

A. TROFIMOW.

Als Tüpfelreagens auf Silber und Quecksilber kann nach E. PEDLEY¹ ein Isomeres des p-Dimethylaminobenzalrhodanins dienen, das man statt aus Rhodamin(I) aus dem isomeren 2-Mercaptothiazolon-5(II) durch Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd erhält. Das Reagens wird durch 1stündiges Kochen der beiden



Komponenten in Eisessig am Rückflußkühler dargestellt und anschließend aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet rote, rechteckige Plättchen mit dem Schmelzpunkt 207–208° C und ist in Alkohol, Aceton usw. leicht löslich. Diese Lösungen geben mit verdünnten sauren Silber- und Quecksilbersalzlösungen einen purpurnen Niederschlag, ähnlich dem mit p-Dimethylaminobenzalrhodamin. — *Ausführung*. Im Probieröhrchen fügt man zu 5 ml einer Lösung des Silbersalzes in 0,2 n Salpetersäure 0,3 ml der 0,95%igen alkoholischen Lösung von 2-Mercapto-4-p-dimethylaminobenzalthiazolon-5 und läßt 5 min stehen. Der Überschuß an Reagens wird durch Ausschütten mittels 2 ml Äther entfernt. 0,5 µg Ag sind noch nachweisbar. Auf Tüpfelpapier versetzt man einen Tropfen der Reagenslösung mit 0,05 ml der Silbersalzlösung in 0,2 n Salpetersäure und entfernt den Reagensüberschuß mit warmem Äthanol. 0,02 µg Ag (Verdünnungsgrenze 1:2500000) ergeben noch eine deutlich positive Reaktion. Die Empfindlichkeit ist also etwa gleich der des p-Dimethylaminobenzalrhodanins. Auch bei Quecksilbersalzen ist die Empfindlichkeit ähnlich, jedoch nimmt sie mit steigender Säurekonzentration stark ab, so daß z. B. in n Salpetersäure 10 mg Hg nicht mehr nachweisbar sind. Silber zeigt zwar auch diese Erscheinung, aber sehr viel schwächer; in n Salpetersäure sind immer noch 5 µg Ag nachzuweisen. Versuche, das Reagens auch für quantitative Bestimmungen zu verwenden, scheiterten, da einmal durch Salpetersäure eine langsame Zersetzung stattfindet und andererseits der Niederschlag in dem Waschkalkohol merklich löslich ist.

G. DENK.

Die photolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Zink nach E. G. KOČNEVA² beruht auf der Bildung violett und blauviolett gefärbter Komplexe

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 387 (1952). North West. Forensic Sci. Lab., Preston (England).

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1170 (1950) [Russisch]. Allunions Wärmetechn. Inst.

verbindungen mit Methylviolett in Gegenwart von Rhodanid-Ion. Kupfer in Mengen bis zu 0,16 mg stört nicht, hingegen stört Eisen in Mengen von mehr als 0,02 mg. Aluminium, Erdalkali- und Alkalimetalle wirken nicht störend. Die Säurekonzentration hat einen großen Einfluß auf die Farbe. Man muß daher bei genau festgelegter Acidität arbeiten. Das Verfahren wurde zur Analyse von Regeneraten angewandt. — Man bringt in einen 50 ml-Meßkolben 5–25 ml der zu untersuchenden neutralen bzw. neutralisierten Lösung, gibt 5 ml n Salzsäure zu, verdünnt bis 35 ml mit Wasser, versetzt mit 2 ml 0,06% iger Methylviolett- und danach mit 5 ml 25% iger Ammoniumrhodanidlösung und verdünnt bis zur Marke. Gleichzeitig wird eine Blindprobe angesetzt. Die Auswertung erfolgt an Hand einer photocolorimetrisch gewonnenen Eichkurve oder durch Farbvergleich mit einer in Reagensgläsern mit steigenden Zinkmengen hergestellten Farbskala. Die photocolorimetrische Methode eignet sich zur Bestimmung von 0–0,012 mg Zn, in den Reagensgläsern werden Mengen von 0–0,004 mg Zn erfaßt.

A. TROFIMOW.

Die Bestimmung des Bleis als tertiäres Phosphat und seine Trennung von Antimon durch Zusatz von Weinsäure¹ wird von SH.-CH. LIANG und K.-J. LU² kritisch überprüft. Die Fällung muß in dem pH-Bereich von 6,5–10 durchgeführt werden. Die Menge des Fällungsmittels soll so gewählt werden, daß seine Konzentration nach der Fällung zwischen $0,85 \cdot 10^{-3}$ und $3,3 \cdot 10^{-3}$ m liegt. Der Niederschlag muß bei 650–900° C geglüht werden, bei niedriger Temperatur enthält er auch nach langem Erhitzen noch Wasser. Da man bei der direkten Fällung amorphe Niederschläge erhält, die leicht durch das Filter laufen, empfiehlt es sich, *aus homogener Lösung* zu fällen. Man verdünnt die Bleinitratlösung auf 150 ml, gibt so viel Salpetersäure zu, daß der pH-Wert etwa 1 beträgt und fügt erst $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (wobei die Lösung klar bleiben muß), dann 1–2 g Harnstoff zu. Man kocht nun so lange, bis durch Hydrolyse des Harnstoffs das gesamte Blei ausgefallen ist. Der so erhaltene Niederschlag ist dicht, kristallin und gut filtrierbar. Er wird in einen Porzellan-filtriertiegel filtriert und mit einer 1% igen NH_4NO_3 -Lösung, der so viel Ammoniak zugesetzt wird, daß Bromkresolpurpur eben umschlägt, auf Phosphatfreiheit gewaschen. Bleimengen zwischen 5 und 65 mg können befriedigend genau bestimmt werden. Antimon kann durch Weinsäure in Lösung gehalten werden, jedoch bleibt dabei auch etwas Blei gelöst. Durch einen größeren Überschuß an Phosphat kann der Einfluß der Weinsäure zwar zum Teil ausgeglichen werden, aber allzu große Mengen sind nicht empfehlenswert, da sonst andere Störungen auftreten können. Auch bei Anwesenheit von Na- und NH_4 -Salzen werden die Bestimmungen etwas zu niedrig.

G. DENK.

Eine einfache und genaue Methode der Nitratbestimmung gründen F. FEIGL und A. SCHAEFFER³ darauf, daß Alkalinitrate beim Abdampfen mit konz. Ameisensäure Formiat bilden, welches bei etwa 290–360° C in Oxalat übergeht: $2 \text{HCOONa} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$. Daraus bildet sich bei 550° C quantitativ Carbonat: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$. Das Carbonat wird titriert. Sulfate stören dabei nicht, jedoch stören Chloride, Chlorate, Perchlorate, Bromide und Jodide, die unter den Versuchsbedingungen auch zum Teil in Carbonate übergeführt werden. — *Ausführung:* Man versetzt 0,2–0,3 g Alkali- oder Erdalkalinitrat in einer Pt- oder Quarzschale mit 4–6 ml 85–90% iger Ameisensäure, erhitzt auf dem Wasserbad bis die Gasentwicklung beendet ist und verdampft dann zur Trockne. Die Temperatur wird nun

¹ VORTMANN, G., und A. BADER: diese Z. 56, 577 (1917).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 451 (1952). Inst. Physical Chem., Academia Sinica, Shanghai (China).

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 507 (1952). Minist. da Agricult. und Escola Tecn. do Exercito, Rio de Janeiro (Brasilien).

langsam auf 550° C gesteigert und schließlich wird über freier Flamme erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu sehen ist. Der Rückstand wird dann in üblicher Weise mit 0,1 oder 0,05 n Salzsäure gegen Methylorange titriert oder (bei Erdalkalicarbonat) mit Saureüberschuß versetzt und mit Lauge derselben Normalität zurücktitriert. In gleicher Weise können Alkalinitrite bestimmt werden. — Bei Gegenwart von Chlorid wird erst das Chlor-Ion bestimmt und dann mit der genau berechneten Menge Silbersulfat ausgefällt. Nitrate anderer Metalle werden in H₂O gelöst, bei Siedehitze tropfenweise mit n Na₂CO₃-Lösung gefällt, in einen Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. In einem Teil des Filtrats wird das überschüssige Carbonat nach Zusatz von Methylorange mit 0,1 n Schwefelsäure neutralisiert und dann das Nitrat wie beschrieben bestimmt. Ebenso kann die Methode zur Analyse von Salpeter-Schwefelsäuregemischen verwendet werden. Man titriert erst die Gesamtsäure, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und ermittelt in einem Teil nach dem Eindampfen zur Trockne das Nitrat-Ion.

G. DENK.

Zum Mikrokristallnachweis von Nitraten und Nitriten verwenden I. M. KOREMAN und A. A. BELJAKOV¹ im ersten Fall 1,4-Aminophenylquecksilberacetat H₂N · C₆H₄Hg Ac (I), im zweiten Fall 1,4-Methylaminoquecksilberacetat (CH₃)NH · C₆H₄Hg Ac (II), 1,4-Äthylaminophenylquecksilberacetat (C₂H₅)NH · C₆H₄Hg Ac (III) oder Chinolinquecksilberacetat C₆H₆N · Hg Ac. — *Reaktion auf Nitrate*. Man verwendet eine gesättigte wäßrige Lösung von I, die mit wäßrigen Nitratlösungen einen charakteristischen Niederschlag von der Zusammensetzung H₂NC₆H₄HgNO₃ in Form von farblosen, scharfgezeichneten Rosetten, x-förmigen Kristallen und Prismen bis zu einer Größe von 170 μ bildet. Empfindlichkeit 0,3 μg NO₃ bei einer Grenzkonzentration von 1:7000. Der Pleochroismus der Kristalle von I ist intensiv gelb bis rot. Die Reaktion wird gestört durch Cl⁻, Br⁻, J⁻, CN⁻, SCN⁻, NO₂⁻, S²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻. Cl⁻ und SO₄²⁻ bilden ebenfalls charakteristische Niederschläge, Cl⁻ dünne durchsichtige Rosetten, SO₄²⁻ dicke Rosetten. Die störende Wirkung aller genannten Ionen kann durch folgende Maßnahmen beseitigt werden. In Gegenwart von Nitriten wird zu 1–2 Tropfen Analysenlösung 1 Tropfen gesättigte wäßrige Lösung von m- oder o-Nitranilin gegeben und mit einem Tropfen 10% iger Essigsäure angesäuert. Nach 5–7 min bilden sich die Kristalle von 1,4-Aminophenylquecksilbernitrat. Die 20fache Menge von NO₂⁻-Ionen (bei 0,8 μg NO₃⁻) stört die Reaktion nicht. Bei Anwesenheit von anderen störenden Ionen werden 1–2 Tropfen Analysenlösung mit 1 Tropfen gesättigter Silberacetatlösung, oder mit 1 Tropfen 10% iger Bleiacetatlösung versetzt, zentrifugiert und 1 Tropfen der klaren Lösung wird mit Reagenslösung versetzt. NO₃⁻ kann noch bei einem 10fachen Überschuß von störenden Ionen (bei 2–3 μg NO₃⁻) nachgewiesen werden. — *Reaktion auf Nitrite*. I kann auch zum Nachweis von Nitriten verwendet werden, so beim Arbeiten in der Gaskammer nach Oxydation der aus saurer Lösung sich entwickelnder Stickoxyde zu NO₃⁻. Man bringt 1 Tropfen Analysenlösung auf den Boden der Gaskammer, säuert mit 1 Tropfen 10% iger Essigsäure an, deckt die Kammer mit einem Glas zu, auf dessen unterer Seite sich 1 Tropfen eines Gemisches aus 4 Teilen I und 1 Teil 30% igem Wasserstoffperoxyd befindet. Das sich entwickelnde Stickstoffoxyd wird mit H₂O₂ zu NO₃⁻ oxydiert. Nach 2–3 min wird der auf dem Deckglas befindliche Tropfen mit 1 Tropfen Reagenslösung vermischt und die Bildung von 1,4-Aminophenylquecksilbernitrat beobachtet. J⁻, CN⁻, SCN⁻ stören die Reaktion und müssen vorher entfernt werden. Die Grenzverhältnisse bei Durchführung der Reaktion in der Gaskammer lauten: NO₂⁻:Cl⁻ (oder Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) = 1:100 bei 1 μg NO₂⁻; NO₂⁻:J⁻ (oder CN⁻, SCN⁻, SO₃²⁻) = 1:50 bei 1 μg NO₂⁻; NO₂⁻:S²⁻ = 1:25 bei 1,5 μg NO₂⁻. Gesättigte (6–8% ige) essigsäure Lösungen von II und III bilden in

¹ Ž. anal. Chim. 7, 52 (1952) [Russisch]. Inst. für Arbeitshygiene, Gorki.

essigsaurer Lösung mit Nitriten kristalline Niederschläge der entsprechenden Nitrosoamine. Das Auftreten der Nitrosoaminkristalle kann im auf der unteren Seite des Deckglases der Gaskammer befindlichen Reagentropfen in 5—12 min nach Ansäuern der zu untersuchenden Lösung beobachtet werden. Bei Anwendung von III gelingt die Reaktion besser, besonders bei verdünnten Nitritlösungen, wenn in 3—4 min nach Ansäuern des Tropfens der Analysenlösung das obere Glas der Gaskammer entfernt wird. Die gesättigte Lösung von III bildet ebenfalls kristalline Niederschläge mit Nitritlösung in Form von farblosen Prismen bis zu einer Größe von 60μ . Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , S^{--} , SO_3^{--} , SO_4^{--} müssen vorher abgetrennt werden. Die Grenzverhältnisse für die Reaktion mit II in der Gaskammer lauten $\text{NO}_2^-:\text{Cl}^-$ (oder Br^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{--}) = 1:100 bei $1,6 \mu\text{g NO}_2^-$, $\text{NO}_2^-:\text{J}^-$ (oder CN^- , SO_3^{--}) = 1:50 bei $1,6 \mu\text{g NO}_2^-$, $\text{NO}_2^-:\text{S}^{--}$ = 1:50 bei $3,2 \mu\text{g NO}_2^-$. Die Grenzverhältnisse bei der Reaktion mit III sind 2mal niedriger. — Gesättigte wäßrige Lösung von Chinolinquecksilberacetat bildet mit Nitriten in der Gaskammer einen kristallinen Niederschlag von Chinolinquecksilberninitrit, bei Verwendung essigsaurer Lösung verläuft die Reaktion bedeutend langsamer. Die Empfindlichkeit in wäßrigen Lösungen beträgt $0,2 \mu\text{g NO}_2^-$, in der Gaskammer $0,6 \mu\text{g NO}_2^-$. Die Grenzverhältnisse beim Arbeiten in der Gaskammer sind die gleichen wie bei II.

A. TROFIMOW.

Phosphat. Bei der colorimetrischen Phosphatbestimmung entfernt M. V. FEDOSOV¹ die störenden Arsenate durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff und gleichzeitigem Eindampfen. Man behandelt mit Zink in salzsaurer Lösung bei 70 bis 80° C und dampft bis auf $\frac{1}{3}$ des Anfangsvolumens ein. Auf 100 ml Lösung werden 1 ml konzentrierte Salzsäure und 1 g Zink verbraucht. Ein Verlust von Phosphat tritt nicht ein. Die Methode ermöglicht die getrennte Bestimmung von Arsenat, Arsenit und Phosphat in Naturwässern. Man ermittelt zunächst den Gesamtgehalt an Arsen durch Überführen in Arsin. Danach wird in den gleichen Proben durch Bestimmung des Phosphats nach der Molybdatmethode vor und nach der Trennung von Arsen, die Arsenatmenge im Wasser gefunden, die Differenz entspricht der Menge von Arseniten. Die Analysen von Meerwasser ergaben einen Gehalt von 2—5 $\mu\text{g/Liter}$ Phosphat und einen Gesamtgehalt an Arsen als Arsin von 9—12 $\mu\text{g/Liter}$, wobei im gegebenen Fall Arsen ausschließlich in Form von Arseniten vorlag.

A. TROFIMOW.

Die Phosphatbestimmung als Magnesiumammoniumphosphat wird bekanntlich durch fast alle Metalle außer den Alkalimetallen gestört. Nach R. PRIBIL und V. JELÁNKOVÁ² werden Störungen durch die zweiwertigen Metalle Ba, Sr, Ca, Mn, Zn durch Zugabe von Äthylendiamintetraacetat (Komplexon III), die Störungen durch die dreiwertigen Metalle Fe, Al, Bi sowie durch die Metalle U, Ti, Be, Sn und Sb durch Brenzcatechindisulfonsäure (Tiron) beseitigt. Die Zusätze bilden mit den Metallen beständigere Komplexe als mit Magnesium. Durch Kombination der beiden Komplexbildner kann Phosphat neben allen genannten Metallen ohne vorherige Trennung bestimmt werden. Chrom in der dreiwertigen Stufe stört. Es wird vor der Phosphatbestimmung zu Chromat oxydiert. In Gegenwart des stark gefärbten Eisen-Tironkomplexes muß auf eingehende Waschung des Magnesiumammoniumphosphatniederschlags geachtet werden. Der gewaschene Magnesiumammoniumphosphatniederschlag kann entweder als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht werden, oder man kann maßanalytisch arbeiten, indem man den Niederschlag in einem bekannten Überschuß von titrierter Komplexlösung löst und durch Rücktitration

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 1950, H. 11, 1395 [Russisch]. Allunions-Inst. marit. Fischwirtsch. u. Ozeanographie.

² Chem. Listy 46, 400 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

mit titrierter Magnesiumchloridlösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt¹.

Arbeitsevorschrift. Der schwach sauren zu untersuchenden Lösung wird eine genügende Menge 5%iger Komplexbildung, gegebenenfalls 5%iger Tironlösung zugefügt, wobei ein großer Überschuß von Tiron nicht stört. Man verdünnt auf 200 ml mit Wasser und neutralisiert mit 2,5%igem Ammoniak gegen Phenolphthalein. Nach Zugabe von 10–20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung wird tropfenweise in der Hitze in der üblichen Weise mit 35 ml Magnesiälösung gefällt. Bei Anwesenheit von Tiron läßt man vor dem Filtrieren am besten über Nacht stehen.

H. KURTENACKER.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Tellur, auch in Gegenwart von Selen, kann nach V. S. SYROKOMSKIJ und R. N. KUJAZEVA² die Titration mit *Kaliumperjodatlösung als Oxidationsmittel* benutzt werden, wobei der Äquivalentspunkt potentiometrisch oder mit Redoxindikatoren festgestellt wird. Als solche eignen sich Diphenylamin in Gegenwart von Phosphorsäure oder Phenylanthranilsäure. — *Bestimmung von Tellur in technischem Tellur.* Man löst eine Einwaage von 0,12 g in 2 ml konzentrierter Salpetersäure und dampft mit 10–15 ml Schwefelsäure (1:1) bis zur Bildung weißer Nebel ein. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 40–50 ml, gibt 25 ml 0,1 n Kaliumperjodatlösung und 5 Tropfen Phenylanthranilsäure zu und titriert mit 0,1 n Eisen(II)-Lösung bis zum Farbumschlag von violett nach grün zurück. Der relative Fehler beträgt 0,01–0,06%. — *Zur Bestimmung geringer Mengen Tellursäure* (etwa 1 mg) werden zur Analysenlösung 10 ml 0,001 n Kaliumperjodatlösung, 0,5 ml Phosphorsäure und 1 Tropfen Diphenylaminlösung zugegeben. Der Perjodatüberschuß wird mit 0,001 n Eisen(II)-Lösung bis zum Farbumschlag von blau nach grün zurücktitriert. Der maximale relative Fehler beträgt bei 0,04 mg Tellursäure 10,0%, bei 0,20 mg 1,5%. — *Bei der potentiometrischen Titration* nach dem üblichen Kompensationsverfahren arbeitet man mit einer Platinelektrode als Indikatorelektrode und einer Sulfat-Oxyd-Quecksilber-elektrode (in n Schwefelsäure) als Vergleichselektrode. Die zu untersuchende Lösung wird in ein 100 ml-Becherglas gebracht, die Elektroden werden eingetaucht und mit dem Potentiometer verbunden. Bei geringer Lösungsmenge wird mit Schwefelsäure (1:1) verdünnt. Das Mischen erfolgt durch Einleiten von Luft, CO₂, N₂ oder mit elektromagnetischem Rührer. Der maximale relative Fehler beläuft sich auf 0,3% bei 6,9 mg Tellur. Selen stört bei den Bestimmungsverfahren nicht.

A. TROFIMOW.

Eine mikrophotochemische Wolframreaktion gründet A. DE SOUSA³ auf die Tatsache, daß sechswertiges Wolfram (frisch gefällte Wolframsäure) in Gegenwart von Alkohol durch UV-Licht zu vierwertigem Wolfram (blauem Oxyd) reduziert wird. *Ausführung.* Die wolframbaltige Lösung, die man durch Auflösen eines Minerals usw. in Königswasser erhalten hat, wird mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisiert und auf einige ml eingedampft. Von dieser Lösung gibt man 2–3 Tropfen auf die Mitte eines Rundfilters von 8–10 cm $\varnothing$. Das Filter liegt zweckmäßig auf einer Porzellanplatte oder Kachel. Jetzt fügt man in die Mitte 1–2 Tr. konz. Salzsäure und danach 8–10 Tropfen Äthylalkohol zu und setzt das Filter einige Minuten dem Sonnenlicht aus. Nach wenigen Minuten erscheint um das weiße bis schwach gelb-

¹ FLASCHKA, H., u. A. HOLASEK: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 101 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953).

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1041 (1950) [Russisch]. Staatl. Univ., Ural.

³ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 24 (1952). Lab. de Chimie Physique, Inst. Sup. Techn., Lisbonne (Portugal).

liche Zentrum ein blauer Ring. Die Reaktion ist auch in Gegenwart von Vanadat und Molybdat spezifisch. Die Erfassungsgrenze liegt bei einigen μg Wolfram und wird praktisch durch eine Testlösung mit bekanntem Wolframgehalt unter den angegebenen Bedingungen selbst festgestellt. Die Methode ist für die Prüfung von Erzen auf ihren Wolframgehalt im Gelände oder in Bergwerken geeignet. H. POHL.

Chloridmengen von 1–20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ bestimmt H.-J. STAEMMLER¹ durch Ausfällen von Cl^- mit Hg^+ , Oxydieren von überschüssigem Hg^+ zu Hg^{++} und dessen colorimetrische Bestimmung mit Diphenylcarbazon. Hierzu wird 1 ml Analysenflüssigkeit (z. B. Serum) mit 1 ml n Schwefelsäure angesäuert, mit 0,5 ml einer schwach salpetersauren HgNO_3 -Lösung mit 260 μg Hg^- im ml versetzt und das sich bildende $\text{Hg}_2(\text{Cl}_2)$ abfiltriert. Vom Filtrat oxydiert man 2 ml mit 0,2 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung durch 3 min langes leichtes Kochen in einem 150° C heißen Bad und reduziert überschüssiges Permanganat mit 1–2 Tropfen 10%iger Glucoselösung, die auf 50 ml 2 ml n Natronlauge enthält. Man neutralisiert mit 1 ml n Sodalösung, gibt 3 ml Puffergemisch von pH 6,64 hinzu und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. Der pH -Wert muß dann genau 7,0 betragen. Das Puffergemisch bereitet man aus zwei Stammlösungen. Lösung I enthält in Wasser gelöst im Liter 12,368 g Borsäure (= 0,2 Mol), 5,9045 g Bernsteinsäure (= 0,05 Mol) und 7,1025 g Natriumsulfat (= 0,05 Mol). Lösung II enthält im Liter 19,0715 g Borax (= 0,05 Mol). Zum Gebrauch mischt man 494 ml von I mit 506 ml von II. Von der auf 10 ml aufgefüllten Analysenmischung versetzt man 5 ml mit 1 Tropfen gesättigter Harnstofflösung (zur Stabilisierung der Hg-Diphenylcarbazonverbindung), gibt 0,1 ml kalt gesättigte alkoholische Diphenylcarbazonlösung hinzu und colorimetriert mit Licht von 530 $\text{m}\mu$. Zur Auswertung stellt man eine Eichkurve mit bekannten Chloridmengen her. Der mittlere Fehler beträgt – 11%. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hängt weitgehend von der genauen Einstellung auf pH 7,0 ab.

F. NEUMANN.

Über die analytische Chemie des Astats (Astatium) machen A. H. W. ATEN jr., T. DOORGEEST, U. HOLLSTEIN und H. P. MOEKEN² Mitteilungen. Das Element Nr. 85 wird durch Beschuß von Bi mit α -Strahlen erhalten: $^{209}\text{Bi} + 4\text{He} \rightarrow 2^1\text{n} + ^{211}\text{At}$, $^{209}\text{Bi} + 4\text{He} \rightarrow 3^1\text{n} + ^{210}\text{At}$. Während bei anderen künstlich erzeugten Elementen in den meisten Fällen bereits sichtbare Mengen erzeugt werden können, sind beim At wegen der kurzen HZ (das längstlebige bekannte Isotop hat eine HZ von $T = 8,3$ Std) nur unwägbare Mengen zu erwarten. Die analytische Bestimmung von At wird aber noch aus dem Grund erschwert, daß kein Element vorhanden ist, das (etwa wie beim Te das Re) als echter Träger fungieren kann. Jod ist zwar das nächste Homologe, doch zeigen die beiden Elemente beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Zur Herstellung der α -strahlenden ^{211}At -Präparate wurde das im Cyclotron bestrahlte Bi_2O_3 in HClO_4 gelöst, durch Zugabe von Phosphat wird Bi entfernt. Um Adsorptionsverluste am Glas usw. zu vermeiden, wurde etwas Träger-Jod zugegeben (dies obwohl die Trägereigenschaften von Jod in manchen Fällen sehr schwach sind, wie bereits von anderer Seite beobachtet wurde). Ein wichtiges Kriterium für das radiochemische Arbeiten ist, daß sich Träger und Radioisotop im selben Wertigkeitszustand befinden. Für J und At ist dieses Moment nicht immer mit Sicherheit erfüllt, obwohl die Wertigkeitsstufen dieses Paares ziemlich ähnlich sein müssen. Die Kenntnis der Wertigkeiten eines gewichtslosen Elementes kann nur durch Fällungsreaktionen erschlossen werden. Es werden nun Beobachtungen mitgeteilt. At wird aller Wahrscheinlichkeit nach in HNO_3 -Lösung durch Fe^{III} zu einem positiven Ion oxydiert. Aus stärkerer Salpetersäure (die durch SO_2 gefälltes metalli-

¹ Biochem. Z. **323**, 74 (1952). Physiol.-chem. Inst., Univ. Kiel.

² Analyst (London) **77**, 774 (1952). Inst. f. Nuclear Res., Amsterdam.

sches Ag noch zu lösen vermag), wird At in Gegenwart von SO_2 zu 96 bzw. 92% mit dem AgJ ausgefällt. Wurde das SO_2 erst nach dem Fällungsreagens zugegeben, so wird am AgJ 74 bzw. 98% des At gefunden. Eine quantitative Fällung des Astatiums gelang aus HClO_4 -Lösung in Gegenwart von Jodid-Ion mit AgNO_3 und genügend Sulfid, um das überschüssige Ag^+ zu fällen. Auch die Mitfällung am durch SO_2 reduzierten Pd hatte ein gutes Ergebnis. Immerhin muß gesagt werden, daß aus dem heute vorliegenden spärlichen Versuchsmaterial noch keine weitreichenden Schlüsse zu ziehen sind. Die radioaktive Messung erfolgte im dünnwandigen Glimmer-Zählrohr.

W. HERR.

Die Bedingungen der Kobaltbestimmung in Form des Rhodanidkomplexes untersuchten A. K. BABKO und O. F. DRAKO¹. Die Bildung des Komplexes in 50%igem Aceton verläuft stufenweise. Bei niedriger Rhodanid-Ionenkonzentration entsteht das schwach gefärbte Komplexkation $\text{Co}(\text{SCN})^+$, bei Rhodanidüberschuß das intensiv blau gefärbte Komplexanion $\text{Co}(\text{SCN})_4^-$ mit der Dissoziationskonstante von $1,5 \cdot 10^{-4}$. Für die colorimetrische Kobaltbestimmung ist es am günstigsten, die SCN-Konzentration in der zu untersuchenden und in der Standardlösung absolut konstant zu halten. Dann ist die Färbung der Lösung streng proportional der Kobaltkonzentration, d. h. unterliegt dem BEERSCHEN Gesetz, obgleich der Bindungsgrad von Kobalt im Komplex nur 80% beträgt. In wasserfreiem Aceton findet keine Dissoziation des Kobaltkomplexes statt, während in 50%igem Aceton eine merkliche Dissoziation beobachtet wird. Deshalb sind bei der colorimetrischen Bestimmung von Kobalt in 50%igem Aceton hinsichtlich des Reagensüberschusses besondere Bedingungen einzuhalten. Wenn in der zu untersuchenden und in den Standardlösungen das Verhältnis $[\text{Co}_{\text{blau}}] : [\text{Co}_{\text{rosa}}] = 1:1$ ist, so wird die Genauigkeit der Resultate durch einen relativ geringen Bindungsgrad (50%) nicht beeinflußt. Bei unvollständiger Bindung wird die Empfindlichkeit der Reaktion stark vermindert. Der Bindungsgrad von 50%, also die Bindung der Hälfte des Kobalts im gefärbten Komplex erfordert bei einem Acetongehalt im Wasser-Acetongemisch von 90, 75, 50, 25 und 0%, folgende Molkonzentrationen des Kaliumrhodanidüberschusses: $6 \cdot 10^{-3}$, $1,4 \cdot 10^{-2}$, $7,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-1}$ bzw. etwa 3,0. Bei steigender KSCN-Konzentration steigt der Bindungsgrad von Kobalt stark an und nähert sich 100%.

A. TROFIMOW.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Stahl, Eisen. Zur Sauerstoffbestimmung verwenden R. S. AKSELROD und L. S. TARASOVA² das Aluminiumverfahren. Man läßt die flüssige Stahlprobe auf Aluminium wirken und bestimmt das entstandene Al_2O_3 , das dem Sauerstoffgehalt des Stahls entspricht. Die Probenahme von flüssigem Stahl erfolgt mit dem LEIBER-Becher ohne Deckel. Der Becher wird mit einem Hütchen aus 1,0–1,5 mm starkem Eisenblech verschlossen, das an 2–3 Stellen angeschweißt ist. Man reinigt den Becher innen vom Abbrand und bringt auf den Boden eine Spirale aus 1,0–1,5 mm starkem Aluminiumdraht. Die Aluminiummenge soll 0,3–0,5% von dem Gewicht

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1162 (1950) [Russisch]. Inst. allg. anorgan. Chemie, Akad. d. Wiss. d. Ukrain. SSR.

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1494 (1950) [Russisch]. Betrieb für metallurg. Ausrüst., Dnepropetrovsk.

des einzufüllenden Metalles betragen. Der Becher wird mit dem Hütchen verschlossen und nach vorübergehendem Eintauchen in die Schlacke vertikal 10–15 sec in das Metall eingeführt. Gleichzeitig wird eine Blindprobe des Stahls ohne Aluminiumzusatz entnommen, um die im Stahl bereits vorhandene Menge Al_2O_3 zu bestimmen, die abzuziehen ist. Von beiden entnommenen Proben löst man 20 g Späne bei 70° C in Salzsäure (1:4), filtriert, glüht den ungelösten Rückstand und schmelzt ihn mit 2–3 g Kaliumhydrogensulfat. Die Schmelze wird mit 30–50 ml Wasser bis zur Auflösung der Salze erwärmt, dann abgekühlt, die Lösung mit 2 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und mit einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Das Flüssigkeitsvolumen soll nicht mehr als 100 ml betragen. Bei 1 Amp dauert die Eisenabscheidung etwa 20–30 min. Man filtriert, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt zur Marke, entnimmt 10 ml Lösung, neutralisiert mit Ammoniak (1:1), verdünnt im 250 ml-Meßkolben bis zur Marke und beendet die Bestimmung photolorimetrisch unter Anwendung einer Farbreaktion auf Aluminium.

Die Bestimmung von Niobcarbid in Stählen nach einer von N. M. POPOVA und A. F. PLATONOVA¹ ausgearbeiteten Methode beruht auf der Löslichkeit von metallischem Niob in Flußsäure, während Niobcarbid erst in Gegenwart von Oxydationsmitteln in Lösung geht. — Die zu untersuchenden Proben werden anodisch gelöst. Bei austenitischen Cr-Ni-Stählen enthält der Elektrolyt n HCl, n KCl und 1% Thiosulfat, bei wenig legierten Stählen n KCl und 0,5% Citronensäure. Nach der Elektrolyse wird der Carbidniederschlag (Niederschlag 1) mit Wasser und Alkohol gewaschen, in H_2 -Atmosphäre 1 Std bei 100° C und 1 Std bei 200° C getrocknet und in N_2 -Atmosphäre abgekühlt. Zur Bestimmung von Niob werden 40–60 mg des trockenen Carbids 30 min in 10–15 ml Flußsäure gekocht. Man verdünnt dann mit Wasser, filtriert (Niederschlag 2), dampft das Filtrat 3mal mit je 5 ml konz. Schwefelsäure ein und fällt Niob durch Hydrolyse mit 3%iger Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen und die Schmelze mit 100 ml 5%iger Pyrogallollösung zersetzt. Man gibt 10 ml 25%iges Ammoniak zu, läßt bis zur Auflösung des Pyrogallol-Niobkomplexes stehen und filtriert. Das Filtrat wird mit 40 ml Salzsäure (1:1) angesäuert, 1–2 Std bei 70 bis 80° C stehengelassen, der Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und durch Verbrennen in Nb_2O_5 übergeführt. Die Niederschläge 1 und 2 werden mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen und Niob mit Pyrogallol wie oben bestimmt. Aus dem Niobgehalt im Niederschlag 1 errechnet sich die Korrektur, die bei der Bestimmung des Gewichtes der Carbidphase (K) erforderlich ist. $K = K_1 + K_2$;

$$K_2 = \frac{\text{Nb}_g}{\text{Nb}_o + \text{Nb}_f} \cdot a.$$

Bedeutung der Bezeichnungen: K_1 Gewicht des Niederschlages im Tiegel; Nb_g Niobgehalt im Niederschlag 1; Nb_o Niobgehalt im Niederschlag 2; Nb_f Niobgehalt im Filtrat; a Gewicht des Carbidniederschlages. Die Menge des an Carbid gebundenen Niobs (Nb_z) errechnet sich nach der Formel

$$\text{Prozent Nb}_z = \frac{K}{a} \cdot \frac{\text{Nb}_o}{E} \cdot 100,$$

wenn E die Einwaage an Stahl bedeutet. Für den Niobgehalt in fester Lösung gilt

$$\text{Prozent Nb}_f = \frac{K}{a} \cdot \frac{\text{Nb}_f}{E} \cdot 100.$$

Alle Gewichtsangaben werden in Gramm ausgedrückt.

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1182 (1950) [Russisch].

Zur Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin in legierten Stählen wenden M. S. GAUCHMAN, B. E. REZNIK und G. M. GANZBURG¹ die Methode der photocolorimetrischen Titration an. — *Bestimmung von Mangan und Chrom.* Man übergießt 0,2 g Stahl mit 30 ml Wasser, versetzt mit 10 ml Schwefelsäure (1,84) (bei wolframhaltigen Stählen auch mit Phosphorsäure, s. u.) und gibt zum Schluß der Reaktion einige Tropfen konz. Salpetersäure zu. Hierauf kocht man bis zum Entweichen der Stickoxyde, verdünnt mit 20 ml heißem Wasser, versetzt mit 25 ml 0,45% iger Silbersulfatlösung und erhitzt erneut zum Sieden. Nach Zugabe von 30 ml 25% iger Ammoniumpersulfatlösung erhitzt man bis zum Auftreten der Permanganatfärbung, kocht noch 1 min, kühlt nach 3 min ab, überführt in einen 200 ml-Meßkolben, verdünnt bis zur Marke und entnimmt 50 ml Lösung in eine Photocolorimetrierküvette. Mangan wird mit 0,0005 n Natriumarsenitlösung bis zur konstanten Galvanometeranzeige titriert, danach werden zur Chrombestimmung einige Tropfen 0,2% ige Phenylanthranilsäurelösung zugegeben und rasch mit einer 0,02 n MOHRschen Salzlösung bis zum deutlichen Ausschlag (40–50 Skalenteile) des Galvanometers in Richtung abnehmender Lichtabsorption titriert. Der mittlere Bestimmungsfehler für Mangan beträgt bei einem Gehalt von 0,4–1,2% Mn 0,02%, für Chrom beim Gehalt von 15–30% Cr 0,22%. Die Bestimmungsdauer beträgt 25 min. Bis 20% Nickel und bis 9% Wolfram stören die Bestimmung nicht. Vanadin wird zusammen mit Chrom titriert und muß aus einer getrennten Probe bestimmt werden. Dazu löst man 0,5–4,0 g Stahl, je nach dem Vanadiningehalt, in 15–60 ml Schwefelsäure (1:4), oxydiert mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure, erwärmt bis zur Bildung von SO₃-Dämpfen und verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 50 ml. Vanadin wird mit 3% iger Kaliumpermanganatlösung zu Vanadat oxydiert, der Permanganatüberschuß mit 2% iger Oxalsäure zerstört, das Gemisch in einen 200 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man bringt 50 ml Lösung in eine Photocolorimetrierküvette, gibt 10 ml Schwefelsäure (1:4) und 2–3 Tropfen 0,2% ige Phenylanthranilsäure zu und titriert nach einigen Minuten mit MOHRscher Salzlösung. Wolframhaltige Stähle werden in Gegenwart von 10 bis 15 ml Phosphorsäure oder entsprechender Mengen Natriumphosphat gelöst. Bei einem Wolframgehalt von mehr als 9% werden befriedigende Resultate erhalten, wenn vor der Titration zur Lösung 10 ml Schwefelsäure (1,84) zugefügt werden. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt 0,02% bei einem Vanadiningehalt von 0,24–2,26%; die Bestimmungsdauer beträgt 35 min.

Zur Bestimmung von Aluminium in hochlegierten Stählen und anderen Legierungen kann nach I. V. TANANAEV und P. JA. JAKOVLEV² mit Erfolg die *Kryolithmethode* angewandt werden. Diese Methode ist bedeutend schneller und einfacher durchzuführen als die Quecksilber-Kupferronnethode. Mo, W, V, Nb, Ta, Zr, Ti usw. stören nicht. — Man löst 0,5 g Legierung in 25 ml Salzsäure (1,19) und gibt zur Oxydation 5 ml Salpetersäure (1,40) zu. Nach beendeter Reaktion wird mit 5–7 ml Schwefelsäure (1,84) eingedampft, der Niederschlag von SiO₂, WO₃ und Nb₂O₅ abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak bis zur beginnenden Fällung der Hydroxyde neutralisiert, welche man mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wieder löst. Die erhaltene schwach saure Lösung wird mit 25 ml Komplexbildner (gleiche Volumenteile gesättigte Ammoniumoxalat- und 40% ige Ammoniumcitratlösung) und 40 ml 3,5% iger Natriumfluoridlösung versetzt. Der Niederschlag wird nach 20 min abfiltriert, 5–6 mal mit 0,5% iger Natriumfluoridlösung gewaschen und auf

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1045 (1950) [Russisch]. Staatl. Univ. Dnjepropetrovsk.

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1155 (1950) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. d. UdSSR.

dem Filter mit einem fast siedendem Gemisch von 150 ml gesättigter Borsäurelösung, 250 ml Salzsäure (1,19) und 600 ml Wasser gelöst, das Filter wird 4 mal mit je 10–15 ml des gleichen Gemisches und dann mit Wasser gewaschen, die Lösung mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert. Hierauf gibt man 35 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung in 2 Anteilen und zum Schluß 5–6 Tropfen Ammoniak zu. Die Flüssigkeit wird bis zur Koagulation des Niederschlages bei 60–70° C gehalten, nach 15 bis 20 min filtriert, der Niederschlag 10–12 mal mit heißer 2%iger Ammoniumacetatlösung gewaschen, im Porzellantiegel gegläht und als Al_2O_3 gewogen. — Die beschriebene Methode ist anwendbar bei Legierungen mit weniger als 5–7% Eisen. Bei der Analyse von Stählen wird nach Trennung von SiO_2 , WO_3 und Nb_2O_5 die eisenhaltige Lösung durch 30–60 sec langes Schütteln mit Zinkamalgam reduziert und weiter wie oben behandelt. Statt den Niederschlag zu glühen und zu wägen, kann man auch titrieren, wodurch die Bestimmungsdauer noch verkürzt wird.

A. TROFIMOW.

Der photocolorimetrischen Vanadinbestimmung in zunderfesten Legierungen wird von A. A. TICHONOVA¹ die Bildung des gelben *Phosphorwolframanadinkomplexes* zugrunde gelegt, dessen genaue chemische Formel noch nicht festgestellt ist. Wahrscheinlich entsteht eine Phosphorwolframsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_5\text{O}_{16})_6]$, in welcher die Gruppe W_2O_7 teilweise durch V_2O_6 -Gruppen ersetzt ist. Bei der Reduktion des Komplexes mit SnCl_2 wird eine rotviolette Verbindung gebildet, deren Farbtintensität gemessen wird. Die Methode ist auch in Gegenwart von Titan und Molybdän durchführbar. Chrom wird vor der Analyse mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat zu Cr^{6+} oxydiert, zur Trennung von Mangan wird Vanadin quantitativ mit ZnO gefällt. — Man löst 0,3 g Stahl in 40 ml Schwefelsäure (1:5), oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure (1:4), verkocht die Stickoxyde, verdünnt mit Wasser und oxydiert Chrom. Eisen und Vanadin werden mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wird filtriert und auf dem Filter mit heißer Schwefelsäure (1:5) gelöst. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 5 ml Phosphorsäure (1,7) und 2 ml Salpetersäure (1,2) versetzt und bis zur Marke verdünnt. Man bringt 20 ml Lösung in einen 100 ml-ERLENMEYER-Kolben, gibt 3 ml Phosphorsäure und 5 ml Wasser zu, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 4 ml 5%iger Natriumwolframatlösung und erwärmt 2 min auf 90° C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 2 ml 0,5%ige SnCl_2 -Lösung zu, füllt auf 50 ml auf und photocolorimetriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer mit einer Vanadinstandardlösung hergestellten Eichkurve. A. TROFIMOW.

Bei der Siliciumbestimmung in Wolfram-Niob-Legierungen und in Ferrowolfram wird der störende Einfluß von Niob und Wolfram nach E. F. PENKOVA und P. JA. JAKOVLEV² durch Überführung der Elemente in lösliche Komplexverbindungen mit Phosphorsäure oder Ammoniumoxalat beseitigt. — *Wolfram-Nioblegierungen*. Man löst 1 g Legierung in 30 ml Salzsäure (1,19) und 10 ml Salpetersäure (1,40), gibt 15 ml Schwefelsäure (1,84) zu und verdampft bis zum Auftreten von SO_3 -Nebeln. Der Rückstand wird durch Erwärmen in 100 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung gelöst, die ausgefallene Kieselsäure abfiltriert, mit heißem salzsaurem Wasser und 2–3 mal mit 4%iger Ammoniumcarbonatlösung gewaschen. Die Bestimmung wird gewichtsanalytisch beendet durch Behandlung des Niederschlages mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Flußsäure. — Die Phosphorsäure-Schwefelsäuremethode ist in einer früheren Arbeit von

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1168 (1950) [Russisch].

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1495 (1950) [Russisch]. Werk „Elektrostahl“.

PENKOVA¹ beschrieben. Phosphorsäure hält Wolfram und Niob stärker in Lösung als Ammoniumoxalat. Man löst hierzu 0,5–1,0 g Legierung in einem Säuregemisch von 7–10 ml Phosphorsäure (1,70), 30 ml Salzsäure (1,19) und 10 ml Salpetersäure (1,40), dampft mit 10 ml Schwefelsäure (1,84) bis zur Bildung von SO₃-Nebeln ein, löst die Salze nach 3 min in 60 ml heißem Wasser, filtriert die Kieselsäure ab und verfährt weiter wie oben. *Bestimmung von Silicium in Ferrowolfram.* Man übergießt in einem 300 ml Becherglas 0,5 g Legierung mit einem Säuregemisch von 7–10 ml Phosphorsäure (1,7), 60 ml Salzsäure (1,19) und 20 ml Salpetersäure (1,40), löst durch Erwärmen und raucht mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) bis zur Bildung von SO₃-Nebeln ab. Nach 3 min werden die Salze in heißem Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltriert, mit heißem salzsaurem Wasser und 3 mal mit 4% iger Ammoniumcarbonatlösung gewaschen. Der Niederschlag wird bei einem Siliciumgehalt bis 1% ohne darauffolgende Reinheitsprüfung zugegeben, bei höherem Gehalt wird die Behandlung mit Schwefelsäure + Flußsäure durchgeführt. A. TROFIMOW.

Bei der Schnellmethode zur Kupferbestimmung in Nickeloxyd, metallischem Nickel und Nickellösungen nach A. I. PETROV² werden 0,5–1,0 g *Nickeloxyd* mit 10–15 g Natriumpyrosulfat 15–20 min bei 800–900° C im Muffelofen erhitzt. Man löst die Schmelze im heißen Wasser, gibt zur Lösung tropfenweise 20% ige Sodaaflösung oder Natronlauge bis zur beständigen Trübung, danach 10 ml 2 n Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, erwärmt auf 60–80° C und elektrolysiert bei 2 V unter Rühren mit Luft. Kupfer (0,0001–0,020 g) ist nach 10 min vollständig auf der Netzelektrode abgeschieden. Die gewaschenen Elektroden werden in 100 ml 1% ige Eisenammoniumsulfatlösung gebracht, und nach Auflösen des Kupferniederschlags wird die Lösung mit Kaliumpermanganat potentiometrisch bis zum deutlichen Ausschlag des Galvanometers titriert. Elektroden sind 2 Platindrähte in Capillaren. Bestimmungsdauer 40–50 min. Bei Bestimmung von *Kupfer in Nickel* werden 0,5–1 g Nickel in 25 ml Salpetersäure (1:1) gelöst und nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure (1:1) bis zur SO₃-Entwicklung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 20–30 ml Wasser verdünnt, mit Soda versetzt und wie oben weiter analysiert. Die Bestimmung von *Kupfer in Nickellösungen* erfolgt auf die gleiche Weise. Die Bestimmungsdauer beträgt 20 min. Eisengehalte unter 1% stören nicht. Die Methode zeigt gut übereinstimmende Ergebnisse mit dem länger dauernden jodometrischen Verfahren. A. TROFIMOW.

Zur Fluorbestimmung in Schweißflußmitteln erhitzt man nach E. E. ČEBURKOVA³ 1 g Flußmittel mit einem Gemisch aus 3 Teilen Zinkoxyd und 1 Teil Natriumcarbonat 3–4 Std auf 800–900° C. Die gesinterte Masse wird mit 150 ml heißem Wasser aufgenommen. Mangansaure wird durch Zugabe von 5–10 ml Alkohol reduziert, das Gemisch 15–20 min gekocht. Nach Überführen in einen 200 ml-Meßkolben verdünnt man mit Wasser bis zur Marke und filtriert. 100 ml des Filtrates werden mit Salpetersäure (1:3) schwach angesäuert und nach Zugabe von 5 g Ammoniumcarbonat eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit 80 ml heißem Wasser behandelt, der Niederschlag abfiltriert, mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser gewaschen, das Filtrat mit 2 n Salpetersäure angesäuert und bis zur Entstehung einer hellrosa Färbung eingedampft. Das Eindampfen mit Salpetersäure wird wiederholt. Man verdünnt nun auf 70–80 ml mit Wasser, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit 2 n Salpetersäure und gibt weitere 2 ml gleicher Säure zu. Zur

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 4 (1949).

² Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1006 (1950) [Russisch]. Nickelkombinat, Süd-Ural.

³ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1009 (1950) [Russisch]. Zentr. wiss. Inst. Technol. Maschinenbau.

erhaltenen Lösung werden 15 Tropfen Essigsäure und 25 ml 3%ige Kaliumbromidlösung gegeben und nach Erwärmen auf 40–50° C 25 ml 5,6%ige Bleiacetatlösung in 1%iger Essigsäure. Der PbBrF-Niederschlag wird nach 30–40 min abfiltriert, 8–9mal mit kaltem Wasser gewaschen und in 10%iger Salpetersäure bei 70 bis 80° C gelöst. Zur abgekühlten Lösung wird 0,1 n Silbernitratlösung zugetropft, man kocht 5 min und titriert nach dem Abkühlen den Silberüberschuß in üblicher Weise mit 0,1 n KSCN-Lösung zurück.

A. TROFTMOW.

Bei der vollständigen Analyse von Chrommagnetitsteinen nach O. V. DACENKO¹ werden Chrom und Eisen aus getrennten Einwaagen und Aluminium aus dem Gesamthydroxydniederschlag nach Trennung von Kieselsäure bestimmt. — Man schmelzt 0,5 g fein zerkleinerte Probe im Platintiegel im Muffelofen mit einem Gemisch von 3 g Natriumcarbonat und 0,3 g Kaliumchlorat zunächst 20 min bei 850° C und dann 30 min bei 1200° C. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgezogen, in 15–20 ml Salzsäure (1,19) gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand bei 120° C getrocknet, mit 10 ml Salzsäure (1,19) befeuchtet, bis zur Zersetzung der basischen Salze erwärmt, dann mit 40–50 ml heißem Wasser gelöst und die Kieselsäure abfiltriert. Man wäscht sie 3–4 mal mit heißer 1,5%iger Salzsäure, dann mit heißem Wasser, verascht mit dem Filter und glüht 30 min bei 1000° C. Nur wenn der Kieselsäureniederschlag nicht weiß ist, wird er der Reinheitsprüfung mit Flußsäure-Schwefelsäure unterworfen. Das Filtrat der Kieselsäure wird auf 40–50 ml eingengt, mit 2 g Ammoniumchlorid und Ammoniak (0,91) bis zum schwachen Geruch versetzt und 1–2 min im Sieden gehalten. Nach Zugabe von 50 ml heißem Wasser wird der abgesetzte Niederschlag filtriert. 2–3 mal mit heißer 2%iger neutralisierter Ammoniumchloridlösung gewaschen und auf dem Filter mit heißer Salzsäure (1:1) gelöst, worauf man die Fällung der Hydroxyde wiederholt. In den vereinigten Filtraten beider Fällungen werden Calcium und Magnesium wie üblich bestimmt. Der Hydroxydniederschlag wird mit 10 ml heißer Schwefelsäure (1:5) gelöst, die Lösung wird nach dem Abkühlen mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung neutralisiert, welche man mit einigen Tropfen Schwefelsäure (1:5) löst. Man fügt noch 1 ml der gleichen Säure zu, überführt die Lösung in eine Elektrolysezelle mit 200–500 g Quecksilber als Kathode. Das Volumen der Lösung darf nicht mehr als 75–80 ml betragen. Die Elektrolyse wird bei einer Stromdichte 0,16 Amp/cm² bis zur negativen Reaktion auf Eisen durchgeführt. Zur Trennung von 0,10 g Fe und 0,10 g Cr werden 40–50 min benötigt. Ohne Unterbrechung des Stromes wird die Lösung durch den unteren Hahn des Gefäßes abgelassen. Man erhitzt zum Sieden, gibt 1 g Ammoniumchlorid, 1–2 Tropfen Methylrot und Ammoniak (0,91) bis zur Farbänderung von rosa nach gelb zu und kocht 1–2 min. filtriert, wäscht mit heißer neutralisierter 2%iger Ammoniumchloridlösung, verascht, glüht bei 1200° C und wägt $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Zur Bestimmung von Eisen wird eine Einwaage von 0,2 g mit Wasser befeuchtet und in 10 ml Phosphorsäure (1,70) und 5 ml Schwefelsäure (1,84) unter starkem Erhitzen gelöst. Man verdünnt mit 30–35 ml Wasser und reduziert Eisen in 10–15 min durch Erwärmen mit 1–2 Körnchen granuliertem Zink, filtriert in einen Kolben mit 150 ml Wasser, verdünnt auf 250–300 ml, gibt 3–4 Tropfen Diphenylaminlösung zu und titriert Eisen mit 0,05 n Dichromatlösung bis zum Farbumschlag von grün nach blaviolett. — Zur Bestimmung von Chrom werden 0,2 g Chrommagnetit nach Befeuchten mit Wasser in 14 ml Phosphorsäure (1,70) und 6 ml Schwefelsäure (1,84) unter starkem Erwärmen gelöst, die abgekühlte Lösung wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt und Chrom nach der Persulfatmethode bestimmt.

A. TROFTMOW.

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1048 (1950) [Russisch]. Metallurg. Dzerschinsky-Werk.

Zur Schnellbestimmung von Phosphor in Agglomerat nach Ju. I. USATENKO und P. A. BULACHOVA¹ erhitzt man 1 g Substanz mit der gleichen Menge Soda 1 min im Muffelofen auf 1000° C, kühlt dann etwas ab, gibt 2 ml heißes Wasser und 1—2 Tropfen konz. Salzsäure zu, erwärmt 1—2 min, überführt das Ganze mit 25 ml konz. Salzsäure in ein 200 ml-Becherglas und löst durch Erwärmen. Die Lösung wird bis zur Ausfällung von Kieselsäure und Bildung einer dicken Masse eingedampft. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure versetzt man mit 10 ml 0,1 n Gelatinelösung, hält 2—3 min bei 70° C und filtriert durch ein Weißbandfilter. Der Niederschlag wird einige Male mit heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gewaschen, das Filtrat nach Zugabe von 20 ml konz. Salpetersäure auf 4—5 ml eingeengt, mit 30 ml 30%iger Ammoniumnitratlösung und 5 ml konz. Salpetersäure versetzt, auf 50° C erwärmt und unter Rühren in kleinen Mengen 50 ml einer warmen Lösung von Ammoniummolybdat zugegeben. Man filtriert nach 15 min, wäscht mit 1%iger Kaliumnitratlösung säurefrei, überführt den Niederschlag mit dem Filter in das Fällungsglas, löst mit 10 ml titrierter Natronlauge und titriert den Laugenüberschuß mit Salpetersäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. Die Ergebnisse der Kurzmethode stimmen mit denen der sogenannten vereinheitlichten Methode gut überein. A. TROFIMOW.

Kleine Mengen von Alginaten in den Ausrüstungsbädern von Reyon und auf Reyongarn bestimmen E. G. BROWN und T. J. HAYES² colorimetrisch mit Orcin (BIALS-Reagens). Die Methode beruht auf der Bildung von Furfurol beim Erhitzen der Alginsäure mit Salzsäure. Das Furfurol reagiert mit dem Orcin zu einem grünlichblauen Farbstoff, der sich mit Amylalkohol extrahieren läßt. Mono-, Di- und Triathanolamin sowie Ammoniak, als deren Salze die Alginsäure in Textilbetrieben verwendet wird, stören bei dieser Reaktion nicht, ebenso wenig die in den „Finishes“ enthaltenen Paraffine und Netzmittel. Das Reagens enthält 0,714 g Orcin (3,5-Dioxytoluol) und 0,060 g Eisen(III)-ammoniumsulfat, gelöst zu 100 ml in konz. Salzsäure (D 1,18). Im Dunkeln und im Kühlschrank ist es lange haltbar. — *Ausführung.* In einem Reagensglas vermischt man 2 ml der zu untersuchenden Alginatlösung (mit etwa 1 mg Alginsäure in 1 ml) mit 4 ml Reagens und stellt genau 15 min in ein lebhaft siedendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen in fließendem Wasser fugt man 8 ml Amylalkohol hinzu und schüttelt kräftig durch. Genau 45 min nach Beginn der Analyse mißt man in der Amylalkoholschicht die Farbstärke. Das Absorptionsmaximum liegt bei 620 m μ . Zur Auswertung stellt man sich mit bekannten Mengen von Alginsäure eine Eichkurve her. Von jedem neuen Ansatz von BIALS Reagens macht man zunächst eine Blindbestimmung. — Hat man Garn oder Gewebe auf Alginsäure zu untersuchen, so extrahiert man sie 2—3 Std im SOXHLET-Apparat mit Wasser und verfährt weiter wie oben. F. NEUMANN.

Zur Borsäurebestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten empfiehlt W. OTTING³ nach kritischer Besprechung der bekannten Borsäurebestimmungsmethoden folgende Arbeitsweise: Zur Bestimmung in *pflanzlichen* Produkten wägt man je nach Feuchtigkeitsgehalt und der vorhandenen Bormenge 20—50 mg der gereinigten Pflanzenproben in Quarzreagensgläsern ein und wählt bei einer Bestimmungsserie von etwa 10 Proben die Einwaagen so, daß diese auf Trockengewicht bezogen alle etwa gleichgroß sind. In 5 weiteren Quarzreagens-

¹ Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 16, 1393 (1950) [Russisch]. Metallurg. Inst., Dzerschinsk.

² Analyst (London) 77, 445 (1952). British Enka, Ltd., Aintree, Liverpool 9.

³ Angew. Chem. 64, 670 (1952). Max-Planck-Institut, Inst. f. Chemie, Heidelberg.

gläsern werden Vergleichslösungen mit 0, 1, 2, 4 und 8 μg Bor in nicht mehr als 0,5 ml Lösung abgemessen. Nun bringt man die Gewichte aller Einwaagen und Vergleichslösungen durch Zugabe von Wasser auf einen konstanten Wert, z. B. 500 mg $\pm$ 10 mg. Nach dem Zufügen von 5 ml konz. Schwefelsäure zu jedem Glas erhitzt man vorsichtig bis zur völligen Verkohlung und gibt nach dem Abkühlen in alle Gläser die gleiche Menge (100–200 mg) Ammoniumpersulfat. Jetzt erhitzt man vorsichtig bis zum Erhalt farbloser Lösungen, was $\frac{1}{2}$ –3 Std in Anspruch nehmen kann, fügt nach dem Abkühlen noch 2 Tropfen konz. Ameisensäure zu jedem Glas und erhitzt nochmals bis zum Aufhören der Gasentwicklung. In die erkalteten Gläser gibt man je 4 ml einer Lösung von 0,2 g 1,1'-Anthrhimid in 1000 ml konz. Schwefelsäure¹, mischt und entwickelt bei 90° C in 3 Std die maximale Farbtiefe. Die grüne Lösung wird dabei je nach dem Borgehalt mehr oder weniger blau. Nach dem Abkühlen mißt man die Extinktion bei 620 m μ . Die Genauigkeit beträgt bei Bormengen von weniger als 1 μg Bor $\pm$ 0,05–0,1 μg , der Zeitbedarf für die Analysenserie etwa 8 Std. — Zur Borbestimmung in tierischen Substanzen werden 5–50 g zerkleinerter Substanz in einer Silberschale eingewogen und mit 0,5–5 ml 20%iger Kalilauge durchgemischt. Nach dem Trocknen bei 100° C wird durch Erhitzen mit einem Wärmestrahler von oben verascht. Schwer veraschbare Anteile werden im Silbertiegel bei 600° C vollkommen verascht. Nach dem Überführen der Asche in einen 50-ml-Quarzkolben und Zufügen von 4 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Methanol wird das Bor als Borsäuremethylester im Methanoldampf² in einer im Original beschriebenen Destillationsapparatur von der Asche getrennt. Die Vorlage enthält 1–4 Plätzchen KOH in wenig Wasser gelöst und ist mit Methanol so hoch aufgefüllt, daß der Vorstoß etwa 5 mm tief eintaucht. In einem dritten 250-ml-Siedekolben entwickelt man durch Erhitzen einer Mischung aus 150 ml CH₃OH, 2 g Mannit, 1 Plätzchen KOH und etwas Phenolphthaleinlösung (Lösung muß immer alkalisch sein!) den Methanoldampf, der in den auf 120° C angeheizten 50-ml-Quarzkolben mit der Aschelösung eingeleitet wird. Nachdem sich 50 ml Destillat gebildet haben, gibt man in die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit in der Vorlage (100-ml-Quarz-ERLENMEYER-Kolben) 50–100 mg Mannit, dampft vorsichtig bei 75–90° C ein bis auf 1 ml, überführt quantitativ in ein Quarzreagensglas und dampft wiederum auf 0,3 ml ein. Die weitere Borbestimmung erfolgt wie bei den pflanzlichen Substanzen beschrieben. Die Genauigkeit beträgt bei Mengen unter 3 μg Bor $\pm$ 0,3 μg Bor, der Zeitbedarf für eine Analyse etwa 2 Tage.

K. BRODERSEN.

Für die Untersuchungen der Vanilleextrakte auf Verfälschungen schlagen A. MAUREL und S. LALEMENT³ verschiedene Verfahren vor. Die Extrakte werden nach Überführen in wäßrige Lösungen und Klären mit 10%iger Bleiacetatlösung mit Äther mehrfach behandelt, wobei Vanillin, Äthylvanillin, Cumarin, Piperonal (Heliothropine) und Nerolin in den Äther gehen. Nach Schütteln des ätherischen Auszuges mit 20%igem Ammoniakwasser werden Cumarin, Piperonal und Spuren von Nerolin in die wäßrige Phase übergeführt. Vanillin und Äthylvanillin, die sich im Äther befinden, sind schwer voneinander zu trennen. Papierchromatographisch gelingt diese Trennung jedoch sehr gut. Als Lösungsmittel dient hierbei ammoniakalisches Isobutanol, das durch Schütteln von 1000 ml Isobutanol mit 600 ml 20%igem Ammoniakwasser und Abtrennung der wäßrigen Phase nach Klärung her-

¹ ELLIS, G. H., ELIZABETH G. ZOOK and O. BAUDISCH: *Analyt. Chemistry* **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950).

² KELLY, M. W.: *Analyt. Chemistry* **23**, 1335 (1951); vgl. diese Z. **137**, 143 (1952/53).

³ Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 257 (1952). Lab. Municipal, Nice (Frankreich).

gestellt wird; die letztere wird beim Chromatographieren zum Sättigen der Atmosphäre benützt. Die R_f -Werte unterscheiden sich deutlich: Vanillin 0,40, Äthylvanillin 0,58 und Piperonal 0,90. Zur Entwicklung des Chromatogramms eignet sich am besten die Behandlung mit salzsaurer Benzidinlösung (4 g Benzidin + 50 ml 25%ige Salzsäure + 400 ml dest. Wasser), die einen gelborangen Flecken liefert. Die Erkennung von Piperonal ist erst bei etwa 40 μ g möglich, so daß die Startflecken entsprechend konzentriert sein müssen. Die genannten Aldehyde geben mit Hydrazinsulfat in gesättigter Lösung und in salzsaurem Milieu Hydrazone von verschiedener Farbe. Das Vanillinhydrazon fluoresciert als einziges im UV-Licht. Spektrophotometrisch lassen sich Extrakte aus Tahiti-Vanille von Extrakten aus Bourbon-Vanille voneinander unterscheiden. Nach den im Original abgebildeten Skizzen der Absorptionsspektren lassen sich Fälschungen durch Vergleich mit den Spektren natürlicher Extrakte gut erkennen. Nerolin, Cumarin und Piperonal haben charakteristische Spektren. Die Absorptionsspektren von Vanillin und seinem Äthylhomologen sind praktisch identisch.

L. ACKER.

Ein Mikroverfahren zur quantitativen Bestimmung der Hauptbestandteile genuiner ätherischer Öle in pflanzlichen Ölbehältern mit Hilfe der kritischen Mischungs-(Entmischungs-)Temperatur (MTk) beschreiben R. FISCHER und H. RESCH¹. Die Probe wird zusammen mit einer Testsubstanz (die Autoren verwenden Glykol) ohne Wägung der Komponenten in einer Capillare eingeschlossen und das Verschwinden des Meniscus oder besser dessen Wiedererscheinen beim Abkühlen auf dem KOFLER-Mikroskopheiztisch beobachtet. Man erhält so im Gegensatz zum Makroverfahren ohne Berücksichtigung der Volumina praktisch den Punkt, der dem Maximum entspricht, da die beiden Flüssigkeiten in der Capillare sich nur innerhalb einer schmalen Zone mischen und sich dort das bevorzugte, dem Maximum entsprechende Mischungsverhältnis einstellt. — *Arbeitsweise.* In den angeschnittenen Ölbehälter des Pflanzenorgans wird unter Beobachtung mit einer binokulären Lupe eine Capillare aus Jenaer Glas von 0,1—0,4 mm Durchmesser eingeführt. Das Öl steigt etwa 1—2 mm auf (~ 1 —50 μ g). Dann saugt man (Glykol [redestilliert bei 100° C und 16 mm Hg (D 1,4302)] nach und bestimmt nach dem Zerschmelzen und Zentrifugieren (Luftblasen!) die MTk. Die Capillare wird hierzu auf einem halbierten Objektträger befestigt und auf den KOFLER-Heiztisch gebracht. Aus der gefundenen MTk läßt sich an Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve (Abszisse: Prozent Reinsubstanz im Öl; Ordinate: die MTk) der Prozentgehalt des Stoffes im Öl ablesen. Die Fehlergrenze beträgt, je nach dem Neigungswinkel der Eichkurve, 0,3—1,0%. Es wurden auf diese Weise *Anethol im Fenchelöl*, *Carron im Kümmelöl*, *Citral im Öl von Citrusfrüchten* usw. quantitativ erfaßt.

H. SPERLICH.

Zur quantitativen Bestimmung von Menthofuran in Pfefferminzöl eignet sich nach G. OHLOFF² die Dientitation mit p-Benzochinon. *Ausführung.* 20—50 mg Menthofuran oder eine entsprechende Menge Pfefferminzöl werden in gut verschlossenem Kolbchen mit 5 ml alkoholischer 0,5 n p-Benzochinonlösung versetzt. Nach 19stündigem Stehen bei etwa 20° C versetzt man mit 5 ml einer 10%igen Kaliumjodidlösung, säuert mit 10 ml verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt, falls die Lösung stark gefärbt ist, mit dem gleichen Volumen Alkohol und titriert das frei-

¹ Naturwissenschaften 39, 404, 504 (1952). Pharmakogn. Inst., Univ. Graz. Vgl. auch R. FISCHER: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) 36, 296 (1951). — FISCHER, R., u. H. RESCH: Phytol (im Druck).

² Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 285, 353 (1952). Lab., VEB. Schimmel, Miltitz b. Leipzig.

gewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung sofort zurück. Aus der theoretischen Dienzahl (168,95) errechnet sich dann der Prozentgehalt an Menthofuran. Die Genauigkeit der Methode liegt bei $\pm 1\%$ unter Berücksichtigung eines nebenbei laufenden Blindversuchs.

H. SPERLICH.

Die chemischen Untersuchungsmethoden von Thymianpräparaten hat J. C. DE KEUNING¹ auf ihre Eignung zur Wertbestimmung von diesen Präparaten studiert, und zwar sowohl diejenigen, welche die *Summe Thymol + Carvacrol in Thymianölen* liefern, als auch diejenigen, welche eine *getrennte Bestimmung dieser Inhaltsbestandteile* gestatten. Bei den ersten wird die Methode des DAB VI als wenig zuverlässig beurteilt. Nach ihr werden beide Phenole durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt und das Volumen der nichtphenolischen Substanzen ermittelt. Die bromometrische Methode des Schweizer Arzneibuchs gibt dagegen bessere Resultate. Die Methode nach C. V. BORDEIANU² — Fällung mit Quecksilber(II)-acetat in 50% iger Essigsäure — hat sich nicht bewährt, vermutlich wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der sich bildenden Komplexe. Das colorimetrische Verfahren nach O. FOLIN und V. CIOCALTEU arbeitet zufriedenstellend. Das Reagens besteht aus einem Gemisch von Phosphor-, Wolfram- und Molybdänsäure, das in alkalischem Medium durch Phenole unter Blaufärbung reduziert wird. Die Diazotierungsmethode in der Ausführungsform von R. F. MILTON und W. A. WATERS³, basierend auf der colorimetrischen Bestimmung des in alkalischer Lösung aus den Phenolen mit diazotierter Sulfanilsäure gebildeten gelben Farbstoffs, erwies sich als die am besten geeignete in der ganzen Gruppe. Von den für die getrennte Bestimmung von Thymol und Carvacrol empfohlenen Methoden wurde zuerst diejenige von C. E. SAGE und W. G. DALTON⁴ herangezogen, bei der die Phenole aus dem Thymianöl isoliert werden und dann aus dem Schmelzpunkt des so isolierten Gemischs an Hand einer Eichkurve der Thymolgehalt ermittelt wird. Die nicht vermeidbare Verunreinigung mit nichtphenolischen Substanzen erschwert die genaue Bestimmung. Der Versuch, die Bestimmung durch Überführung der Phenole in Derivate mit größerer Schmelzpunktsdifferenz zu verbessern, hatte keinen Erfolg. Schließlich wurde eine colorimetrische Methode entwickelt, die auf der Reaktion von L. VAN ITALLIE⁵ beruht (Entstehung einer roten Verbindung mit Jod in alkalischer Lösung). Hierbei bildet sich Dithymoldijodid, während Carvacrol unter den gleichen Bedingungen Diacarcrol liefert. Bei der Untersuchung von Thymianölen wird hierbei etwa 1 g Öl in 10 ml Petroläther aufgelöst und in einem Scheidetrichter 5mal mit je 5 ml Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge werden in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, nach Auffüllen werden 10 ml auf 100 verdünnt. In dieser Lösung wird mit dem Reagens von FOLIN-CIOCALTEU der Gehalt an Thymol + Carvacrol bestimmt. Die getrennte Bestimmung beider Phenole wird dann so durchgeführt, daß die einer Menge von 500 µg Thymol + Carvacrol entsprechende Anzahl an ml der wäßrigen Lösung mit 5 ml Borax-Natriumcarbonatpuffer ($p_H = 10,2$) und 2 ml 0,1 n Jodlösung versetzt wird. Nach genau 1 min entfernt man den Überschuß an Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung, verdünnt die Lösung auf 50 ml und hält bei 20° C. Genau 3 min nach der Zugabe der Jodlösung wird die Extinktion bei 480 mµ gemessen. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve, die mit einer reinen Thymolösung aufgestellt worden ist.

L. ACKER.

¹ Pharmac. Weekbl. **87**, 353 (1952) [Holländisch].

² Diese Z. **91**, 421 (1933).

³ MILTON, R. F. M., und W. A. WATERS: „Methods of quantitative microanalysis“ S. 338. London 1949.

⁴ Perfum. essent. Oil Rec. **15**, 345 (1924); siehe auch diese Z. **131**, 473 (1950).

⁵ Diese Z. **29**, 205 (1890).

Die colorimetrische Bestimmung von Thymin nach G. HUNTER¹, die auf der Bildung eines roten Farbstoffes beim Kuppeln von Thymin mit p-Diazobenzolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung unter Luftzutritt und darauffolgendem Versetzen mit Natronlauge und Hydroxylamin beruht, besitzt nach E. D. DAY² eine Reihe von Nachteilen. Zunächst erfordert die Kupplung bei 20° C in Gegenwart von Luft zur Vervollständigung mehrere Stunden. Ersetzt man die Luft durch reinen Sauerstoff und erhöht die Temperatur auf 30° C, dann dauert die Reaktion nur noch 20 min. In beiden Fällen aber reagiert die Diazobenzolsulfosäure in merklichem Ausmaße auch mit den meist gleichzeitig anwesenden Verbindungen Cytosin und Uracil. Schließlich ist die Färbung unbeständig, wofür das Hydroxylamin als verantwortlich erkannt wurde. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse haben E. D. DAY und W. A. MOSHER³ die Thyminbestimmung in folgender Weise verbessert. — Sie verwenden statt Luft reinen Sauerstoff, verdoppeln die Konzentration des Diazoreagens, um auch bei Anwesenheit von Cytosin und Uracil vollständige Umsetzung des Thymins zu sichern, und ersetzen das Hydroxylamin durch Glycerin, wodurch eine kräftige und beständige Rotfärbung entsteht. — *Ausführung.* In ein weites, mit Stopfen und Gasein- und Flüssigkeitsableitungscapillare versehenes Reagensglas füllt man Wasser und verdrängt dieses durch Sauerstoff. Man fügt eine Mischung von 2 ml Thyminlösung (enthaltend 0,005–0,120 mg Thymin je ml) und 4 ml 1,2%ige Sodalösung hinzu, versetzt mit 2 ml Diazoreagens und hält 20 min bei 30° C. (Das Diazoreagens bereitet man, indem man 6 ml einer Lösung von 9 g Sulfanilsäuremonohydrat und 90 ml 37%iger Salzsäure im Liter zuerst mit 6 und nach 5–10 min mit weiteren 24 ml einer 5%igen Natriumnitritlösung versetzt.) Dem tief gelb gewordenen Ansatz fügt man 2 ml einer frisch bereiteten Mischung von Glycerin und 6 n-Natronlauge (1:1 Vol.) hinzu und schüttelt. Die entstehende Rotfärbung erreicht in etwa 1 Std ihr Maximum und wird unter Benutzung eines Grünfilters (Klett-Summerson Nr. 52) gemessen. Einen ebenso behandelten Blindversuch ohne Thymin läßt man nebenher laufen. Für Fälle, in denen neben Thymin auch mit der Anwesenheit von Cytosin und Uracil zu rechnen ist (Nucleinsäuren), stellt man neben einer Eichkurve mit reinem Thymin auch solche her, die außer steigenden Mengen Thymin je Ansatz konstant 0,1 mg Cytosin bzw. 0,1 mg Uracil im ml enthalten (höhere Konzentrationen von Cytosin und Uracil verstärken die Störung nicht weiter). — Zur Bestimmung von Thymin in Nucleinsäuren hydrolysiert man sie zunächst mit 9 n Schwefelsäure während 22–26 Std bei 125–130° C im Einschlußrohr, fällt die Purine mit festem Silbersulfat, den Silberüberschuß mit H₂S, extrahiert aldehydische Abbauprodukte von Desoxyribose mit Äther, neutralisiert mit Soda und bestimmt das Thymin wie oben. Histidin und dieses enthaltende Stoffe (z. B. Gelatine) stören nicht, weil Histidin mit Silbersulfat anfällt, wohl aber stört Tyrosin, das sich wie Thymin mit dem Diazoreagens umsetzt. Bei Versuchen mit Desoxypentose-nucleinsäuren fanden die Verfasser zugesetztes Thymin neben dem bereits vorhandenen sehr genau wieder.

F. NEUMANN.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Benadrylhydrochlorid, Pyranisaminmaleat und Pyribenzaminhydrochlorid können nach W. V. EISENBERG⁴ auf folgende Art durch Mikrokristallfällung nach-

¹ Biochemic. J. **30**, 745 (1936); vgl. diese Z. **131**, 74 (1950).

² Dissertation, Univ. Delaware (1952).

³ J. biol. Chemistry **179**, 227 (1952). Biochem. Res. Found., Newark, Del. (USA).

⁴ J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 576 (1952). Food, Drug Admin., Fed. Secur. Agency, Washington 25.

gewiesen werden: Man verrührt auf dem Objektträger 0,1—0,2 mg der Substanz mit 1 Tropfen Glycerin-Alkohol (1 + 1) oder auch mit 1 Tropfen Wasser und fügt 1 Tropfen 5%iger wäßriger Platinchloridlösung zu. — *Benadrylhydrochlorid* gibt Platten mit eingekerbten Rändern, häufig Zwillingsformen von x-förmiger Gestalt, Uhrglasformen, dendritische Strukturen. Die Kristalle zeigen graue Polarisationsfarben erster Ordnung und symmetrische oder gerade Auslöschung. — Mit *Pyranisaminhydrochlorid* entstehen Nadeln, häufig zu Büscheln und Rosetten vereinigt. Die Nadeln zeigen blaue und grüne Polarisationsfarben zweiter Ordnung und rote und gelbe Polarisationsfarben erster Ordnung sowie gerade Auslöschung. — *Pyribenzaminhydrochlorid* ist gekennzeichnet durch kleine Nadeln und Blätter, einzeln und in dichten Rosetten. Die Nadeln zeigen weiße und gelbe Polarisationsfarben erster Ordnung und gerade Auslöschung. — In der Originalarbeit sind Abbildungen der Kristallreaktionen enthalten. Die Empfindlichkeit beträgt bei allen Reaktionen 1:20000.

H. SPERLICH.

Einen Analysengang zur quantitativen Trennung von Gemischen häufig vorkommender Antipyretica gibt D. HORN¹ an. Das Verfahren stellt eine Modifikation der BÜRGINSCHEN Ausschüttelungsmethode² dar und wird am Beispiel der Trennung von *Acetylsalicylsäure*, *Phenacetin*, *Antipyrin*, *Pyramidon*, *Coffein* und *Codeinphosphat* beschrieben.

H. SPERLICH.

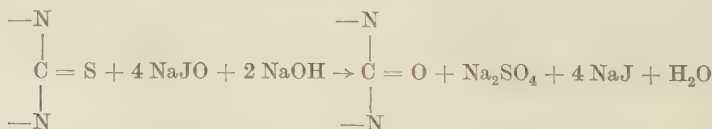
p-Aminosalicylsäure (PAS) und Promizol (4,2'-Diaminophenyl-5'-thiazolsulfon) in biologischen Flüssigkeiten bestimmen SHIRLEY WARK, R. ALLEN und M. U. TSAO³ nebeneinander auf folgende Weise: In einem Teil der Probe wird Promizol nach der Methode von A. C. BRETTON und E. K. MARSHALL⁴ durch Diazotieren und Kuppeln mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin colorimetrisch bestimmt, wobei PAS nicht stört. Darauf extrahiert man aus einem weiteren Teil der Probe das Promizol mit Äthylacetat und bestimmt PAS colorimetrisch mit EHRLICH'S Reagens. Die Bestimmung von PAS ist auch ohne vorherige Entfernung des Promizols möglich, wenn man den für PAS gefundenen Extinktionswert mit derjenigen Extinktion korrigiert, die der vorhandenen Menge Promizol entspricht.

H. SPERLICH.

Über die Anwendung der Röntgenanalyse zur Identifizierung und Bestimmung von Barbituraten und Gemischen dieser Verbindungen berichtet T.-Y. HUANG⁵ in einer umfangreichen Arbeit. Die Einzelheiten der Verfahren mögen im Original nachgelesen werden.

H. SPERLICH.

Diäthylthiobarbitursäure, 4-Methyl- und 4-Propyl-2-thiouracil lassen sich mit Hilfe der Hypojoditmethode quantitativ bestimmen, wie H. WOJAHN und ELLEN WEMPE⁶ berichten. Dabei wird der Schwefel der C—S-Bindung zu Schwefelsäure oxidiert:



¹ Pharmazie **7**, 553 (1952). Thür. Arzneimittel-Unters.-Amt, Jena.

² BÜRGIN, A.: Pharmac. Acta Helvetiae **13**, 34 (1938).

³ J. Lab. clin. Med. **40**, 649 (1952). Univ. of Michigan (USA).

⁴ J. biol. Chemistry **128**, 537 (1939).

⁵ Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 43, 95, 173, 289, 317 (1951). Royal Danish School of Pharmacy, Kopenhagen.

⁶ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285**, 280 (1952). Tuberkulose-Forsch.-Inst., Borstel über Bad Oldesloe.

Während Diäthylthiobarbitursäure bereits bei Zimmertemperatur und Einhaltung einer Mindestalkalikonzentration mit Hypojodit quantitativ umgesetzt wird, erfolgt die quantitative Umsetzung der Thiouracile erst bei ausreichendem Alkaliüberschuß (80 Mol NaOH für 1 Mol Thiouracilderivat) und nach 30–45 min langen Erwärmen auf dem Wasserbad. Stärke und Milchzucker stören die Thiouracilbestimmung. Stärke kann in natronalkalischer Lösung durch Ausziehen der Probe mit Methanol abgetrennt werden; bei Anwesenheit von Milchzucker muß die Thiouracilbestimmung argentometrisch oder durch gewichtsanalytische Bestimmung des nach der Oxydation entstandenen Sulfats erfolgen.

In einer weiteren Mitteilung berichtet H. WOJAHN¹ über die Einwirkung von Hypojodit auf *Thioamide und Dithiocarbaminsäurederivate*. Thioamide und Dithiocarbaminsäurederivate mit sekundärer N-Gruppe werden quantitativ unter Bildung der O-haltigen Derivate oxydiert und lassen sich daher maßanalytisch mit der Hypojoditmethode bestimmen. Derivate mit tertiärer N-Gruppe (z. B. Tetraäthylthiurandisulfid) können nur in Gegenwart von Alkali mit Wasserstoffperoxyd bei Wasserbadtemperatur quantitativ oxydiert werden. Zur Gehaltsbestimmung wird dann das entstandene Sulfat gravimetrisch als BaSO₄ ermittelt. H. SPERLICH.

Ein systematischer Analysengang für die **qualitative und quantitative Untersuchung von Sulfonamidgemischen** wird von P. L. DE REEDER² beschrieben. Die Arbeit berücksichtigt den Nachweis und die Bestimmung folgender Verbindungen: Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfamezathin, Irgafen, Irgamid, Sulfathiazol, Sulfacetamid, Sulfapyridin sowie deren Natriumsalze, Elkosin, Soluseptazin, Sulfamethylthiazol, Succinylsulfathiazol, Sulfaguaminidin, Sulfanilamid und Septazin. Dem Analysengang liegt folgendes Schema zugrunde:

I. Qualitative Analyse: a) Vorproben (Farbe, mikroskopische Prüfung der Kristalle, Prüfung auf Natrium, Verhalten beim Erhitzen: Abspaltung von H₂S und Sublimation, Untersuchung des Sublimats). b) Trennungen auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Sulfonamide in verschiedenen Lösungsmitteln; Identitätsreaktionen. c) Chromatographie.

II. Quantitative Analyse: a) Quantitative Bestimmung ohne vorherige Trennung der Komponenten des Gemisches. b) Quantitative Bestimmung nach vorheriger Trennung der Komponenten.

III. Zusätzliche Untersuchungen.

Da die zahlreichen Einzelheiten der umfangreichen Arbeit nicht im Rahmen eines Referates wiedergegeben werden können, sei hier auf das Studium des Originals verwiesen. Die Arbeit soll noch fortgesetzt werden. H. SPERLICH.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Tetraäthylthiurandisulfid (Antabus) wird von U. J. DIVATIA, CH. H. HINE und T. M. BURBRIDGE³ beschrieben. Eine solche Methode war notwendig, weil bis jetzt noch keine Klarheit über den Stoffwechsel von Antabus existierte. Es gelingt, in Phosphatpuffer pH 7,4 in Gegenwart von Cu⁺⁺ das Thiuram quantitativ als gelben Komplex zu extrahieren, der eine charakteristische Extinktion bei 270 m μ zeigt und dessen Extinktion bei 320 m μ fast 0 ist. Man verwendet 1 ml Blut, das mit 1 ml 0,002 m CuSO₄-Lösung und 1 ml Phosphatpuffer versetzt und mit 10 ml Äthylenchlorid extrahiert wird. Die Differenz der optischen Dichten bei 270 und 320 m μ dient als Maß für die Antabus-Konzentration. Das BEERSche Gesetz gilt zwischen 5 und 200 μ g/ml Antabus. Kaninchen, denen 0,75–0,25 g/kg peroral gegeben wurde, hatten nach 120 min

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 285, 375 (1952).

² Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 42, 417, 428 (1952); 8, 6 (1953).

³ J. Lab. clin. Med. 39, 974 (1952). School Med., Univ. of California, San Francisco.

kein Antabus mehr im Blut. Bei Patienten, die therapeutisch täglich mit 0,25 bis 1,0 g behandelt wurden, zeigte sich ein Gehalt von 0,2—0,9 mg% im Blut. Auf Harn ist die Methode nicht anwendbar, da eine Abtrennung von störenden Substanzen nicht möglich ist. Es ist aber sicher, daß Antabus im Organismus nicht gespeichert, sondern abgebaut wird.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von 2-Amino-5-nitrothiazol (I), das in der Veterinärmedizin angewendet wird, geben C. W. BALLARD und S. SPICE¹ ein colorimetrisches Verfahren an, bei dem I in schwefelsaurer Lösung diazotiert und anschließend mit N-naphthyläthylendiamin gekuppelt wird. Die entstandene Farbe wird bei 580 m μ gemessen. In gleicher Weise können die Phthalyl- und Succinyl-derivate von I bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung der genannten Verbindungen in Blut, das zunächst mit Trichloressigsäure enteiweißt wird.

H. SPERLICH.

Zur quantitativen Bestimmung von 1-Thyroxinnatrium in Tabletten empfehlen D. C. M. ADAMSON, A. P. DOMLEO, J. P. JEFFERIES und W. H. C. SHAW² eine colorimetrische Methode, nachdem sich die Messung der UV-Absorption und die Polarographie als weniger geeignet erwiesen hatten. Die empfohlene Methode beruht auf der Rotfärbung, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure und dann von Ammoniak auf Thyroxin (und andere Dijodphenole) eintritt. *Arbeitsweise.* Zu einer genau gewogenen Menge der gepulverten Tabletten, die etwa 1,5—2,0 mg wasserfreiem 1-Thyroxinnatrium entspricht, gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 17,5 ml Äthanol (95% ig) und 25 ml Natriumchloridlösung (170 g NaCl in n HCl zu 1000 ml gelöst). Man erhitzt im Wasserbad, bis die Lösung siedet, kühlt ab, füllt mit der Natriumchloridlösung zur Marke auf und filtriert. 15 ml Filtrat werden in einem 20 ml-Meßkolben mit 2 ml einer 1%igen Natriumnitritlösung versetzt und 20 min im Dunkeln stehen gelassen. Dann füllt man mit konzentrierter Ammoniaklösung (32,5% ig) bis zur Marke auf und mißt die Lichtdurchlässigkeit der Farblösung unter Verwendung eines Blaufilters (602 m μ). Für den Leerwert verwendet man an Stelle von 2 ml Natriumnitritlösung 2 ml Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man reines 1-Thyroxinnatrium (0,5 mg entsprechen einer Extinktion von ungefähr 0,33).

H. SPERLICH.

Die colorimetrische Morphinbestimmung in Mohnkapseln nach C. F. MOORHOFF³ stellt eine Modifikation des Verfahrens von L. GUARINO⁴ dar. Eine bestimmte Menge morphinhaltigen Grundstoffs, etwa 15—40 mg Morphin enthaltend, wird mit schwach angesäuertem Wasser extrahiert. Der Extrakt wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und 3 mal mit je 25 ml Benzol ausgeschüttelt. Zur Entfernung etwa mitgegangenen Morphins werden die Benzolauszüge mit 20 ml 0,1 n Natronlauge nachbehandelt, worauf die Benzolauszüge verworfen werden. Man bringt die wäßrigen Extrakte mit Salzsäure und schließlich mit Ammoniumchlorid auf pH 9 und schüttelt mit Chloroform-Isopropanol aus. Dieser Extrakt wird über trockenem Natriumsulfat filtriert und das Morphin mit schwefelsäurehaltigem Wasser quantitativ ausgeschüttelt. Der Säureauszug wird mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. In 2 Kölbchen werden je 15 ml dieser Lösung übergeführt. In Kölbchen 1 gibt

¹ J. Pharmacy Pharmacol. 4, 1067 (1952). May and Baker, Ltd., Dagenham (England).

² J. Pharmacy Pharmacol. 4, 760 (1952). Glaxo Lab., Ltd., Greenford, Middlesex (England).

³ Pharmac. Weekbl. 87, 593 (1952) [Holländisch].

⁴ Produits pharmac. 1948, 21.

man 15 ml 0,1 n Salzsäure, in Kölbchen 2 17 ml der gleichen Säure. Bei einer Temperatur zwischen 15–25 °C fügt man zu Kölbchen 1 2 ml 5%iger Jodsäurelösung, wartet genau 120 sec unter langsamem Umschwenken und versetzt dann beide Kölbchen mit je 17 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung, nach weiteren 60 sec mit je 1 ml frisch bereiteter 0,3%iger Eisen(III)-chloridlösung. Die Extinktion wird nach 15–30 min in üblicher Weise gemessen. Ein Blindversuch mit Wasser statt K_2O_3 -Lösung ist gleichzeitig durchzuführen. Bei Verwendung einer 1 cm-Küvette erhält man die Menge (mg) Morphin in 1 l Extrakt, wenn man die Extinktion bei 430–450 m μ mit 0,74, bei 500 m μ mit 0,68, bei 590 m μ mit 0,97 multipliziert.

L. ACKER.

Über Methoden zur Identifizierung und Bestimmung von N-Allylnormorphin, welches als Antagonist gegen die Atmungshemmung von Morphin gebraucht wird, stellten W. J. SÄEGERS, J. D. NEUSS und W. J. MADER¹ Untersuchungen an. Zwischen Morphin und N-Allylnormorphin bestehen in der *Ultrarotabsorption* besonders im Bereich von 10–11,5 μ große Differenzen, die man zur Identifizierung der beiden Stoffe verwenden kann. Im *Ultraviolett* zeigt N-Allylnormorphin ein Absorptionsmaximum bei 285 m μ und ein Minimum bei 260 m μ . Bei der *polarographischen* Untersuchung ist N-Allylnormorphinhydrochlorid in 2 m LiCl-Lösung durch ein Halbstufenpotential bei $-1,6$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode gekennzeichnet, das die Autoren zur quantitativen Bestimmung verwenden. Morphinhydrochlorid oder Normorphinhydrochlorid stören nicht. Die polarographische Methode und die UV-Methode geben gut übereinstimmende Werte.

K. HINSBERG.

Die Gerbsäurereaktion auf Opium nach DAB 6, die durch mekonsaure Alkaloide hervorgerufen wird, tritt, wie V. KWASNIEWSKI² fand, in ähnlicher Weise auch mit *chelidonsauren Alkaloiden* ein. Versetzt man nämlich eine kleine Menge des gepulverten Trockenrückstandes von *Schöllkrautsaft* mit einem Tropfen 5%iger Gerbsäurelösung, so beobachtet man bei 100facher Vergrößerung das Auftreten großer, zartgelblicher Blasen und feiner haarförmiger Gebilde, die mit feinkörnigen Niederschlägen angefüllt sind. Reine Chelidonsäure und die freien Chelidoniumbasen geben die Reaktion nicht, wohl aber die chelidonsauren Salze auch anderer Alkaloide. Die Gerbsäurereaktion ist also nur dann für Opium beweisend, wenn Schöllkraut ausgeschlossen werden kann, was am besten durch die Opaleszenzreaktion von H. SCHINDLER³ geschieht (0,5–0,8 g gepulverte Droge wird mit etwa 4 ml 60–70%igem Alkohol unter kräftigem Schütteln ausgezogen. Zu dem filtrierten Auszug gibt man 1 ml konz. Kalilauge und schüttelt um. Eine starke blaue Opaleszenz, die durch xanthochelidonsaures Kalium hervorgerufen wird, zeigt *Schöllkraut* [*Chelidonsäure*] an. Mekonsäure reagiert nicht).

H. SPERLICH.

Eine spektrophotometrische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Strychnin, Brucin und Morphin in Organteilen wird von A. J. BIGGS⁴ angegeben. Dabei wird in den nach STAS-OTTO erhaltenen Chloroform- bzw. Chloroform-Äthanolextrakten die *UV-Absorption* gemessen. Die Absorptionskurven und Extinktionswerte ermöglichen die Identifizierung und die quantitative Bestimmung

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 640 (1952). Anal. Res. Dept., Merck & Co., Inc., Rahway, N.J. (USA).

² Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285**, 445 (1952). Pharmaz. Zentralhalle Deutschland. **92**, 5 (1953). Apotheke, Königslutter am Elm.

³ Süddtsch. Apotheker-Ztg. **9**, 89 (1949).

⁴ J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 547 (1952). Dep. of Chem., Univ. of Malaya, Singapore.

geringer Alkaloidmengen (1–5 mg/100 ml). Die Wellenlängen der Maxima und Minima und die Extinktionskoeffizienten bei diesen Wellenlängen sind für die äthanolischen Lösungen der Alkaloide aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Alkaloid	Maxima Å	E 1% 1 cm	Minima Å	E 1% 1 cm
Strychnin	2550	377	2320	180
	2800	130	2780	130
	2900	101	2880	100
Brucin	2640	307	2380	138
	3025	216	2870	143
Morphin	2870	55	2630	22

H. SPERLICH.

Über die colorimetrische Bestimmung der Mutterkornalkaloide berichten P. TUZSON, JOLÁN TUZSON und I. BAYER¹. Verf. fanden, daß die VAN URKsche Farb-reaktion² (Blaufärbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in schwefelsaurer Lösung) nur von dem Lysergsäureteil der Mutterkornalkaloide abhängig ist und von den Seitenketten weder qualitativ noch quantitativ beeinflußt wird. Die Intensität der blauen Farbe steht mit der Molekulargröße im umgekehrten Verhältnis. Die Farbtiefe wird durch Sättigung der hydrierbaren Doppelbindung der Lysergsäure nicht beeinflußt. Lysergsäure oder jedes chemisch reine Alkaloid, das den Lysergsäurerest enthält (Ergometrinmaleat, Ergocavin usw.) kann daher als Standard zur colorimetrischen Bestimmung der Mutterkornalkaloide verwendet werden.

H. SPERLICH.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Strophantidin und die Glucoside des *k*-Strophantins wird von S. GOLDSCHMIDT, B. KOERBER und E. HELMREICH³ angegeben. Das Verfahren beruht auf der Gelbfärbung, die Strophanthinlösungen mit konz. Schwefelsäure geben. Die Reaktion ist spezifisch für das Genin, wird aber hinsichtlich der Lage und Höhe des Absorptionsmaximums durch den Zuckeranteil der Glucoside beeinflußt. — Bestimmung von *k*-Strophanthingemisch (*k*-Strophanthin- α , β , γ) und *k*-Strophantidin. Äthanol. 500 ml reiner Äthylalkohol wird mit 10 g Aktivkohle kräftig geschüttelt, filtriert und destilliert. 38°ige Lösungen des so gereinigten Monopolsprits in konz. Schwefelsäure dürfen keine Eigenfärbung zeigen. — Arbeitsvorschrift. Aus einer Bürette, die in 0,01 ml geteilt ist, läßt man 6,50 ml 96°ige Schwefelsäure (p. a.) unter Berücksichtigung des Nachlauffehlers (etwa 7 min Wartezeit) in ein Quarzkölbchen von ungefähr 50 ml Inhalt einlaufen. Sodann werden Lösungen des gewünschten Strophanthinpräparates in reinstem Äthylalkohol hergestellt, die 2–70 μ g Strophanthin in 4 ml enthalten sollen. Von einer solchen Lösung läßt man langsam aus einer in 0,01 ml geteilten Bürette genau 4,00 ml zu der im Quarzkölbchen befindlichen Säure tropfen. Während des Zutropfens (Dauer mindestens 2 min) wird das Kölbchen in ein Wasserbad von Zimmertemperatur eingebracht und ständig umgeschwenkt. Dann wird das Kölbchen mit einem Glashütchen oder Quarzstopfen verschlossen und unter zeitweisigem Umschütteln etwa 45 min bei Zimmertemperatur bewahrt.

¹ Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **2**, 15 (1952). Fabrik Richter u. Landes-Hygien.-Inst. Budapest.

² VAN URK: Pharmaco. Weekbl. **66**, 473 (1929). — SMITH, M. I.: U.S. Publ. Health Rep. **1930**, 1466; vgl. diese Z. **92**, 79 (1933).

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 106 (1952). Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule u. med. Poliklinik d. Univ. München.

Nunmehr wird das Gefäß in ein Wasserbad von 20° C eingestellt und so lange (etwa 15 min) darin belassen, bis es diese Temperatur angenommen hat. Sofort anschließend wird mit Filter S 43 photometriert, das einen dem Absorptionsmaximum der gefärbten Lösungen entsprechenden Schwerpunkt bei 430 m μ besitzt. Die zum Vergleich benötigte Blindlösung wird in gleicher Weise wie die Testlösung, jedoch ohne Zusatz von Strophanthin hergestellt.

H. SPERLICH.

Isonicotinsäurehydrazid. Das Hydrazid der Isonicotinsäure als wirksame Substanz in Tuberkuloseheilmitteln kann nach J. D. NEUSS, W. J. SEAGERS und W. J. MADER¹ in folgender Weise *spektrophotometrisch* oder *polarographisch* bestimmt werden. Zur *Infrarotspektrometrie* werden entweder 20 mg der kristallisierten und pulverisierten Substanz direkt verwendet oder es wird ein Extrakt aus 50 mg gepulverten Tabletten mit 25 ml Chloroform hergestellt, zur Trockne eingedunstet und 20 mg des Rückstands werden sorgfältig im Mörser mit 0,05 ml flüssiger Vaseline verrieben. Aus den Infrarotspektren dieser Proben können Isonicotinsäure und ihr Hydrazid vorzüglich an zwei Banden bei 10,05 und $11,82 \pm 0,02 \mu$ auch neben Nicotinsäure, Picolinsäure oder deren Hydraziden erkannt werden. — Zur *UV-Absorptionsspektrophotometrie* werden 75 mg kristallines Hydrazid unter Schütteln in 500 ml Wasser gelöst oder es werden mindestens 20 Tabletten pulverisiert und eine etwa 75 mg entsprechende Menge wird mehrere Minuten mit 500 ml Wasser geschüttelt, diese Lösung wird durch eine dichte Glasfritte gefiltert (erste Anteile des Filtrats werden verworfen). Jeweils 10 ml der klaren Probelösungen werden mit 10 ml n Salzsäure gemischt und auf 100 ml aufgefüllt. In einer 1 mm-Quarzküvette wird dann die Absorption bei 267 und 235 m μ (Maximum und Minimum der Absorption gegen 0,1 n Salzsäure als Bezugslösung gemessen). In kristallisiertem Hydrazid wird der Prozentgehalt aus dem Verhältnis der 1337fachen Absorption und der Einwaage, bei Tabletten aus dem Verhältnis des Produkts aus der 133,7fachen Absorption und dem Tablettengewicht zur Einwaage an Hydrazidextrakt Rückstand auf 1–2% genau erhalten. — *Polarographisch* zeigt Isonicotinsäurehydrazid bei pH 1,5 zwei der Konzentration linear proportionale Stufen bei $E^{1\%}_1 = 0,52$ und $-0,70$ V, gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen. Beide Stufen werden durch Isonicotinsäure, durch deren Äthylester, durch Nicotinsäure, Nicotinsäurehydrazid und Picolinsäurehydrazid bis hin auf zu pH 5, oder auch durch Stärke, Lactose oder Magnesiumstearat nicht gestört. Zur Analyse werden daher entweder 50 mg kristallisiertes Hydrazid in 250 ml oder 5 Tabletten in 1 l aufgenommen bzw. aufgeschlämmt und 10,0 ml dieser Probelösungen mit 10,0 ml Pufferlösung versetzt, die aus 14 ml 85%iger Phosphorsäure, 12 ml Eisessig, 12,4 g Borsäure und 74,6 g Kaliumchlorid je Liter besteht. Die Lösung wird 5 min mit Stickstoff belüftet und von 0 bis $-1,0$ V polarographiert. Die Genauigkeit der Analyse beträgt $\pm 1\%$.

A. ANASTASI, E. MECARELLI und L. NOVATTO² berichten von einigen weiteren Methoden zur Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids. — Mit *Cer(IV)-sulfat* läßt sich das Hydrazid recht gut *potentiometrieren* (auf -2% genau). Allerdings verläuft die Reaktion sehr langsam, so daß die schwefelsaure Lösung am besten mit einem Überschuß Cersulfat versetzt, 1 Std im Wasserbad der Reaktion überlassen und dann mit Eisen(II)-sulfat zurücktitriert wird (Platinhilfselektrode). Weit besser eignet sich die *elektrometrische Titration mit Natriumnitrit* in verdünnter Salzsäure, bei der vor allem *Syrup*, *Kompotten* und ähnliches bequem analysiert werden

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 670 (1952). Chem. Control Div., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA).

² Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 53 (1952). Kontrollab. d. Farmitalia, Como (Italien).

können, wenn soviel Probe entnommen wird, daß 8–10 ml 0,1 n Nitritlösung verbraucht werden. Der Äquivalenzpunkt wird entweder an einer Platin-Kalomelhilfskette oder besser nach dem „Dead-stop“-Verfahren, also durch Polarisationsstromtitration ermittelt. Die Genauigkeit beträgt 0,5%. — Besonders interessant ist, daß sich die Basizität des Hydrazids und die Acidität der Isonicotinsäuregruppe auch *acidimetrisch* titrieren lassen, wenn entweder in *Eisessig* oder in *Diäthylamin* titriert wird. Zur Titration der Hydrazidgruppe mit 0,1 n Überchlorsäurelösung (16–17 g 60%ige Überchlorsäure mit Eisessig auf 1 Liter aufgefüllt) wird die Probe am besten in Eisessig aufgenommen, der 25% Chloroform enthält, und der Umschlag an der Hilfskette Glaselektrode-Kalomelektrode beobachtet. Die Säuregruppe wird in durch Natriumhydroxyd und Destillieren gereinigtem und kurz vor der Titration neutralisiertem Diäthylamin bestimmt. Als Titrierflüssigkeit dient Natriummethylatlösung (aus 6 g Natrium in 100 ml Methanol unter Kühlen hergestellt und in weiteren 150 ml Methanol und 1500 ml Benzol aufgenommen). Der Äquivalenzpunkt kann visuell mit Thymolblau als Indicator, besser jedoch elektrometrisch an der Kette Glaselektrode-Antimonelektrode festgestellt werden. Die Genauigkeit ist so hervorragend, daß auf diese Weise die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen kontrolliert werden kann.

Nach A. ANASTASI, E. MECARELLI und L. NOVACIO¹ läßt sich *das Hydrazid der Isonicotinsäure* (Nicizina) *polarographisch* bestimmen, wenn in schwach alkalischer Pufferlösung mit pH 9 (BRITTON-ROBINSON-Puffer oder auch Natronlauge-Natriumacetatpuffer) mit 0,01% Gelatinezusatz im Bereich von 0,8 bis 1,8 V (gegen die gesättigte Kalomelektrode) polarographiert wird, nachdem zuvor durch Stickstoff während 10 min der Sauerstoff vertrieben wurde. Das Hydrazid zeigt dann je nach der Pufferlösung bei –1,27 bzw. –1,33 V eine gut auswertbare Stufe, deren Höhe im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m linear mit der Konzentration wächst. Das Halbstufenpotential verschiebt sich gleichzeitig um –0,03 V. Bei der Hydrolyse des Hydrazids sinkt der Diffusionsstrom. Im BRITTON-Puffer (pH 2–2,5), in dem die Hydrazidstufe geteilt bei –0,63 und –0,78 V auftritt und schlecht auszuwerten ist, kann die Zunahme der Isonicotinsäurestufe bei –0,89 V gut verfolgt werden. Die Isonicotinsäurestufe bei –1,55 V in alkalischer Lösung (pH 9) ist nicht meßbar. Pyridin stört im gesamten pH-Bereich nicht. In alkalischer Lösung liefert Hydrazinsulfat wie Isonicotinsäurehydrazid eine anodische Welle bei –0,05 V, Nicotinsäureamid eine Stufe bei etwa –1,7 V, die grundsätzlich etwa halb so hoch wie die des Hydrazids ist. K. CRUSE.

F. MONTEQUI² gründet die *Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid in pharmazeutischen Zubereitungen* auf die Oxydation mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung. Man kann entweder den Dichromatüberschuß jodometrisch erfassen oder den entwickelten Stickstoff messen. Das letzte Verfahren ermöglicht auch die Bestimmung des Isonicotinsäurehydrazids in Anwesenheit anderer reduzierender Stoffe. — Eine 100 mg Isonicotinsäurehydrazid enthaltende Menge der gepulverten Substanz wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und filtriert. 10 ml entsprechend 10 mg Isonicotinsäurehydrazid werden mit 1 ml 50%iger Schwefelsäure und 5 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung bis zum leichten Sieden erwärmt. Man kühlt ab, fügt 5 ml 5%ige KJ-Lösung zu, wartet 5 min und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung den Dichromatüberschuß zurück. Man verwendet Mikrobüretten. Der Fehler beträgt im Höchstfall etwa $\pm 4\%$. — Zur gasvolumetrischen Bestimmung verwendet

¹ Mikrochem. verein. Mikrokchim. Acta (Wien) **40**, 113 (1952). Kontrollab. d. Farmitalia, Como (Italien).

² An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **48**, 883 (1952). Lab. Inst. „Alonso Barba“, C.S.I.C., Univ. Valencia (Spanien).

der Verf. das Mikroureometer von BARRÓN. Die 2 mg Hydrazid enthaltende Probe wird mit 1 ml 50%iger Schwefelsäure und etwa 3 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung umgesetzt. 1 ml Stickstoff entspricht unter Normalbedingungen 6,1 mg Isonicotinsäurehydrazid. Der Fehler der Bestimmung beträgt höchstens $\pm 3\%$.

IRMGARD SCHWEITZER.

Zur Bestimmung von Santonin gibt H. MITSUHASHI¹ ein Verfahren an, das auf der Umwandlung des Santonins in Desmotroposantonin (D.S.) beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure beruht. Das D.S.-Acetat wird dann mit einem gemessenen Überschuß von Alkali verseift und durch Rücktitration der nicht verbrauchten Lauge quantitativ bestimmt.

H. SPERLICH.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Die bekannten Methoden zur Bestimmung von Kalium im Blutserum mit Natriumkobaltinitrit geben nach J. M. BARRY und S. J. ROWLAND² fehlerhaft zu niedrige Werte, weil gewöhnlich das Serum zu stark verdünnt wird und die Fällungszeit zu kurz ist (unvollständige Fällung) und weil der Niederschlag zuerst mit Wasser gewaschen wird (teilweise Wiederauflösung). Nach dem Vorschlage der Verf. wendet man zur Analyse 1 ml unverdünntes Serum an, läßt es mit dem Reagens 2 Std (statt sonst 30–45 min) bei Zimmertemperatur (oberhalb 15° C) stehen und benutzt zur ersten Waschung statt Wasser 35 Vol^oigen Alkohol, durch den noch kein Serum-eiweiß ausflockt. Statt das Reagens wie bisher tropfenweise zuzugeben, wird empfohlen, es aus der Pipette rasch auszublasen, damit schon vor Einsetzen der Fällung alles Reagens mit dem Serum vermischt ist und so aus homogener Lösung ein in allen Teilen gleich zusammengesetzter Niederschlag (Verhältnis Na:K) entsteht. Durch alle diese Verbesserungen konnte der Bestimmungsfehler auf $1/10$ des bisherigen vermindert werden und beträgt nicht mehr als 1^oo. *Ausführung.* Man löst 25 g $CocNO_{3,2} \cdot 6 H_2O$ in 280 ml Wasser und fügt 12,5 ml Eisessig und etwa 10 mg KCl hinzu. Hierzu gibt man 210 ml einer Lösung von 120 g $NaNO_2$ in 180 ml Wasser und saugt Luft durch die Mischung, bis alle nitrosen Gase verschwunden sind. Dann läßt man 1 Monat bei 0° stehen, bringt vor Benutzung auf Zimmertemperatur und filtriert. (Der KCl-Zusatz soll Sättigung an Kaliumnatriumkobaltinitritniederschlag bewirken.) Zur Kaliumbestimmung vermischt man in einem Zentrifugenrohr 1 ml Serum mit 3 ml Reagens. Nach 2 Std zentrifugiert man, wäscht den Niederschlag mit 5 ml 35^oigem Alkohol und danach zweimal mit 70^oigem Alkohol (Vol^oo), löst in 3 ml Wasser und versetzt zur colorimetrischen Co-Bestimmung nach H. R. D. JACOBS und W. S. HOFFMAN³ mit 1 ml 1^ooiger Cholinchloridlösung und nach gutem Durchmischen weiter mit 1 ml 2^ooiger Kaliumferrocyanidlösung, verdünnt auf 6 ml, zentrifugiert von etwaiger Eiweißtrübung ab und photometriert die Grünfärbung bei 600 μ .

F. NEUMANN.

Für die direkte titrimetrische Mikrobestimmung von Calcium im Blutserum mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Komplexon III) beschreiben A. C. KIBRICK, M. ROSS und HANNAH E. ROGERS⁴ zwei Methoden. Die erste erfordert 0,5 ml Serum, die Proteine werden mit Pikrinsäure entfernt und das Calcium mit Komplexon III und Murexid als Indicator bei $pH = 11,5$ unter Verwendung eines Lumintron photo-

¹ Pharmazie 7, 746 (1952). Pharm. Inst., Med. Fak., Univ. Tokyo (Japan).

² Biochemic. J. 53, 213 (1953). Univ. Reading.

³ J. biol. Chemistry 93, 685 (1931); vgl. diese Z. 101, 455 (1935).

⁴ Proc. Soc. exper. Biol. Med. 81, 353 (1952). Bronx Hosp., New York.

elektrischen Colorimeters (Filter 580) titriert. Die Genauigkeit beträgt im Konzentrationsbereich von 5,4 bis 13,9 mg% Ca $-0,6$ bis $+0,4$ mg%. Die zweite Methode erfordert nur 0,2 ml Serum, das direkt titriert wird. Die Genauigkeit beträgt hier $-0,5$ bis $+0,3$ mg%. Magnesium stört in keinem Falle. Es wird nicht mitbestimmt.

— *Ausführung. 1. Methode.* Man gibt 0,5 ml Serum unter Rühren zu 2 ml gesättigter Pikrinsäurelösung in ein Zentrifugenglas, fügt nach einigen Minuten 1,5 ml Wasser zu, mischt und zentrifugiert nach 10 min. 3 ml der klaren Flüssigkeit bringt man in die Colorimeterzelle, gibt 1 ml *Boratpuffer* (Stammlösung: 62 g Borsäure und 124,5 ml 4 n NaOH-Lösung zum Liter lösen, 400 ml der Stammlösung und 80,5 ml 4 n NaOH-Lösung zum Liter lösen) und 90 mg *Indicator* (200 mg Murexid und 100 g NaCl fein pulvern und mischen) zu und titriert im Colorimeter mit *Reagens A* (Stammlösung: 4 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat in 800 ml Wasser, das 10,7 ml 2 n NaOH-Lösung enthält, lösen. Stammlösung so verdünnen, daß 0,05 mg Ca 0,100 ml Reagens A nach Methode 1 entsprechen). Die Methode liefert auch bei abnorm gefärbten Seren und starker Hämolyse scharfe Endpunkte. — *2. Methode.* Zu 3 ml Wasser gibt man 0,2 ml Serum in der Colorimeterzelle, mischt mit 1 ml *Boratpuffer* und 90 mg *Indicator* und fügt 1 Tropfen Caprylalkohol zur Schaum-entfernung zu. Jetzt titriert man wie oben mit *Reagens B* (Stammlösung so verdünnen, daß 0,02 mg Ca 0,100 ml Reagens B nach Methode 2 entsprechen).

K. BRODERSEN.

Calcium im Blutserum bestimmt auch W. E. ELLIOTT¹ durch Titration mit dem *Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure* in alkalischer Lösung (pH über 12) mit Murexid (purpursäurem Ammonium) als Indicator. Die Maßlösung wird gegen analysenreines Calciumcarbonat so eingestellt, daß sie gerade 0,001 n ist, daß also 1 ml 0,02 mg Ca entspricht. Wendet man dann zu einer Bestimmung 2 ml Serum an, so verbraucht man für je 1 mg Ca in 100 ml Serum gerade 1 ml Maßlösung. Zur Titration verdünnt man 2 ml Serum mit 50 ml Wasser und fügt 0,4 ml 9 n Natron-lauge und einen Tropfen wäßrige Murexidlösung hinzu. Der mittlere Fehler ist kleiner als 2%.

F. NEUMANN.

Über neue Erfahrungen bei der Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material nach ihrer früher bekanntgegebenen Methode² berichten L. ERNSTER, R. ZETTERSTRÖM und O. LINDBERG³. Diese Methode beruht auf der Tatsache, daß die in saurer wäßriger Lösung gebildete Phosphormolybdänsäure sich quantitativ mit einer Mischung von gleichen Teilen Isobutanol und Benzol ausschütteln läßt, worauf dann weiter z. B. ³¹P und ³²P in aliquoten Anteilen des Extraktes bestimmt werden können. Dabei braucht man schwach eiweißhaltige Flüssigkeiten, etwa Gärungslösungen, vorher nicht zu enteiweißen. Im anderen Falle stören zwar überschüssige Enteiweißungsmittel wie Trichloressigsäure und Perchlorsäure, aber Trichloressigsäure kann man vor der Phosphatbestimmung leicht mit Äther extrahieren. — Ein von A. H. ENNOR und H. ROSENBERG⁴ gegen diese Methode erhobener Einwand, daß labile organische Phosphorsäureester in dem sauren Milieu Phosphorsäure abspalten und dadurch fehlerhafte, zu hohe Werte hervorrufen könnten, wird von den Verf. damit entkräftet, daß man ja nach dem

¹ J. biol. Chemistry **197**, 641 (1952).

² ERNSTER, L., R. ZETTERSTRÖM u. O. LINDBERG: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 942 (1950).

³ Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 804 (1952). Wenner Gren Inst., Univ. Stockholm.

⁴ Biochem. J. **50**, 524 (1952).

Zugeben aller Reagenzien nur 15 sec schüttelt und daß nach der Phasentrennung durch weitere Hydrolyse entstandenes Orthophosphat bzw. die Phosphormolybdänsäure nur sehr langsam aus der wäßrigen in die organische Schicht hinüberdiffundiert, was durch Versuche mit Kreatinphosphat bewiesen wird. Einen zweiten Einwand, daß die verwendete SnCl_2 -Schwefelsäure-Äthanol-Mischung die Glasgeräte anätzt, sehen die Verfasser ebenfalls als unberechtigt an, weil sie nach zweijähriger Anwendung der Methode in ihrem Laboratorium noch keinerlei Anzeichen von Glasätzung bemerkt haben.

F. NEUMANN.

Die Abtrennung von Radio-Eisen aus biologischem Material gründet R. E. PETERSON¹ auf die Fällung mit Kupferron und Extraktion des erhaltenen Komplexes mit Chloroform. Die bei der folgenden elektrolytischen Abscheidung des Eisens störenden Ionen, wie Ca^{2+} und PO_4^{3-} , werden so auf einfache Weise eliminiert. Im einzelnen wird die Veraschung des Untersuchungsmaterials (kleine Tiere, Fäces, Urin) durch Säurebehandlung und Glühen des Rückstandes beschrieben. Besonders wichtig ist, die Glühtemperatur im Muffelofen nicht über 600°C zu steigern (15 bis 20 Std), da sonst die alkalische Asche mit dem Tiegelmateriale reagieren kann und sich unter Umständen unlösliche Silicate bilden. Wenn viel Phosphat vorhanden ist, kann der Schmelzfluß unter Umständen Kohlepartikelchen einschließen, die erst bei sehr viel höheren Temperaturen verbrannt werden können. Die Asche wird mit konz. Salzsäure versetzt, gerade zur Trockne gebracht, der Rückstand wird in 50–150 ml 6 n Salzsäure heiß gelöst. Zu der auf 1,0–2,0 m HCl-Konzentration verdünnten Lösung wird bei einer Temperatur unter 25°C überschüssige 5%ige Kupferronlösung zugefügt, worauf man mehrmals mit Chloroform ausschüttelt. Die Konzentration der Salzsäure sollte nicht über 2 m steigen, da sonst eine Zersetzung des Komplexes zu befürchten ist. Die Chloroformextrakte werden eingengt und schließlich zur Trockne mit 0,5 ml Caprylalkohol im Porzellantiegel vorsichtig verascht. Der Rückstand wird nach Versetzen mit wenig konz. Salzsäure und Abdampfen zur Trockne in 0,1–0,2 ml konz. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumoxalatlösung auf pH 4,0–4,5 eingestellt. An einer Cu-Kathode mit einer Oberfläche von etwa 2 cm^2 wird das Eisen niedergeschlagen. (Bei diesen Maßen der Elektrode wurde, falls nicht mehr als 15 mg Fe abzuscheiden war, praktisch keine Selbstabsorption der Strahlung des ^{59}Fe festgestellt.) Die Elektrolyse dauert 4 bis 5 Std bei 170–200 mAmp und einer Spannung von 8 V. Der pH -Wert des Elektrolyten steigt schließlich auf 8–8,5. Die Cu-Kathode wird mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen, getrocknet und unter einem dünnwandigen Fensterzählrohr gemessen. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen einen Fehler von $\pm 5\%$, also einen Wert, der der üblichen Genauigkeit einer Strahlungsmessung entspricht.

W. HERR.

Für die zeitlich differenzierte percuprimetrische Titration von Proteinen, bei welcher der Endpunkt nach dem Farbumschlag von gelbbraun nach violett (Übergang von drei- zu zweiwertigem Kupfer) bisher² visuell festgestellt wurde, gibt G. BECK³ jetzt eine photometrische Arbeitsweise an. Man trägt auf einem Diagramm die zugesetzte Kupfermenge gegen die Reaktionszeit, die durch Änderung des Photostroms mit einem Galvanometer gemessen wird, auf, und erhält durch öfters wiederholte Zugabe der Titrationslösung eine für das betreffende Protein charakteristisch verlaufende Kurve. Für die Untersuchung benützt man ein

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1850 (1952). Walter Reed Army Med. Center, Washington 12, D.C.

² G. BECK, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 1 (1951); **39**, 22 (1952); vgl. diese Z. **136**, 54 (1952); **139**, 124 (1953).

³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 147 (1952). Univ. Bern.

Spektrophotometer (Spekker) mit Violettfilter 601, spritzt zu 7,5 ml der alkalischen Proteinlösung in einem als Küvette dienenden, 3,5 weiten Standglas mittels einer Capillarpipette 0,2 ml der 0,0065 n Kaliumkupfer(III)-perjodat- bzw. -tellurat-lösung ein und rührt um. Das Galvanometer hat man zuvor unter Steigerung der Stromempfindlichkeit und möglichst großem Lichtdurchgang auf 0 eingestellt. Nach Zusatz des Reagenses geht das Galvanometer infolge der starken Lichtabsorption auf etwa —4 zurück. Mit der Uhr verfolgt man die in wenigen Minuten bzw. Sekunden vor sich gehende langsame Aufhellung der anfänglich gelbbraunen Lösung des dreiwertigen Kupfers zu violett gefärbtem Kupfer(II)-komplex und stoppt, wenn das Galvanometer den Stand von 0,2 erreicht hat. Die Zeitdauer trägt man gegen die verwendete Reagensmenge in ein Diagramm ein und wiederholt mit weiterem Reagenszusatz die Messung etwa 20—40 mal, so daß man schließlich die charakteristische Kurve bekommt.

H. ZELLNER.

Die absorptionspektrometrische Bestimmung von Nucleinsäure in Geweben erörtern R. D. B. FRASER und J. CHAYEN¹. Während bisher nur die UV-Absorptionsbande bei 2650 AE Verwendung fand, der infrarote Bereich wegen Materialmangels für die Untersuchung von Gewebeabschnitten jedoch entfiel, gelang es den Verf. durch Kombinieren eines Reflexionsmikroskopes mit einem GRUBB-PARSONS-Infrarotspektrometer auch die *Infrarotabsorptionsbanden* analytisch auszuwerten. Sie fanden für Ribose und Desoxyribose-Nucleinsäuren Banden zwischen 850 und 1000 cm⁻¹ und konnten diese Stoffe nicht nur in reinem Zustand, sondern auch in unbeschädigten Geweben nachweisen und unterscheiden. Die Arbeit enthält Anwendungsbeispiele und Kurvenmaterial, leider aber kaum Angaben über Einzelheiten der Versuchsanordnung und der angewandten Arbeitstechnik.

W. SCHUHKNECHT.

17-Ketosteroide. W. ZIMMERMANN, H.-U. ANTON und D. PONTIUS² berichten über die Möglichkeit der Eliminierung störender Chromogene bei der *Bestimmung der 17-Ketosteroide* mit m-Dinitrobenzol. Man kann sowohl die Messung bei verschiedener Wellenlänge [grün (530 m μ) und violett (430 m μ)] zur Ausschaltung störender Chromogene verwenden, als auch den Farbstoff durch Äther oder Chloroform extrahieren und die Extinktion in dem Extrakt bestimmen. Man findet zwar im letzten Falle eine geringere Menge an Ketosteroiden, aber das relative Verhältnis zu den Normalwerten bleibt gleich. Nur muß man sich auf entsprechende Normalwerte beziehen. Auch die umständliche Reinigung der Ketosteroide mit GIRARDS Reagens gibt keine besseren Resultate.

K. HINSBERG.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Über einige praktische Modifikationen des Analysenganges nach STAS und OTTO zur Ausmittlung von Giften berichtet A. BÜRGIN³. Dadurch wird das Verfahren ganz allgemein zur Isolierung der Bestandteile auch von Medikamenten und Heilmitteln brauchbar. Es ist wesentlich, daß die wäßrige Lösungsphase stets einen definierten pH-Wert aufweist und die Extraktionsmittel wie Äther, Chloroform und andere Lösungsmittel oder ihre Gemische in bestimmter unveränderter Reihenfolge angewandt werden. In nachstehender Tabelle wird eine Übersicht gegeben:

¹ Exp. Cell Res. **3**, 492 (1952). Kings College, London.

² Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chemie **289**, 91 (1952). Staatl. Medizinaluntersuchungsamt, Trier.

³ J. Pharmacie Belgique N. S. **7**, 3 (1952). Univ. Bern.

Wäßrige Phase	pH	Extraktionsmittel	Extrahierte Substanzen	Beispiele dafür
1. angesäuert mit H_2SO_4	1	Äther, weitere Differenzierung mit NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH	starke und schwache Säuren, starke und schwache Phenole, neutrale Substanzen	Salicylsäure, Barbitursäure-derivate, Saccharin, Anthrachinonderivate, Phenacetin, Acetanilid
2. angesäuert mit H_2SO_4	1	Chloroform, Chloroform/Isopropylalkohol (3 + 1), Tetrachloräthan	schwache Basen	Antipyrin, Purinbasen, Coffein, Theophyllin, Theobromin
3. angesäuert mit Weinsäure	4	Äther	amphotere Substanzen, schwache Basen	p-Aminobenzoessäure
4. angesäuert mit Weinsäure	4	Chloroform	schwache Basen	Dimethylaminoantipyrin, Papaverin, Amylocain
5. alkalisiert mit NaOH	> 10	Äther	starke Basen	Alkaloide (ohne phenolische Basen), Antihistamine
6. alkalisiert mit NH_3	8	Äther	phenolische Basen	Oxychinolin, Apomorphin
7. alkalisiert mit NH_3	8	Chloroform/Isopropylalkohol (3 + 1)	phenolische Basen	Morphin
8. alkalisiert mit NH_3	8	—	Rückstände	Oxysäuren, Polycarbonsäuren, Milchsäure, Citronensäure, Sulfonsäuren, Sulfonamide (durch Aceton isolierbar)

H. FREYTAG.

Für den toxikologischen Nachweis von Dolantin, Polamidon und Pervitin in Urin gibt G. VOGEL¹ eine Arbeitsvorschrift an. Die Basen werden aus dem alkalisierten Urin (etwa 100 ml) mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt. Bei stark gefärbten Urinen treibt man die Basen mit Wasserdampf über und extrahiert das Destillat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels löst man den Rückstand in wenig 0,1 n Salzsäure und dampft wieder zur Trockne ein. Das Chlorhydrat wird dann in 1 ml Wasser gelöst und der Tiegel mit 1 ml Wasser nachgespült. 0,5 ml der klar filtrierten Lösung werden mit 1 Tropfen einer 5%igen Silicowolframsäurelösung versetzt. Dolantin gibt noch bei einer Verdünnung von 1:60000, Polamidon bei einer Ver-

¹ Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 41, 420 (1952).

dünnung von 1:50000 eine Opaleszenz. Pervitin gibt in einer Verdünnung von 1:10000 einen rein weißen, schnell kristallin werdenden Niederschlag. Nach 15 min gibt man zu der trüben Flüssigkeit 1 Tropfen 10%ige Ammoniaklösung. Der Dolantinniederschlag löst sich sofort auf, die Niederschläge von Polamidon (bis zu einer Verdünnung von 1:20000 bis 1:30000) und von Pervitin bleiben bestehen. Zur weiteren Differenzierung eignen sich die Kristallfällungen mit Pikrin- und Pikrolonsäure und deren Zersetzungstemperaturen.

H. SPERLICH.

Über den toxikologischen Nachweis und die Bestimmung von Benzedrin (Amphetamin) berichtet E. RATHENASINKAM¹. Zur Isolierung dieser Verbindung aus Organenteilen dampft man den nach STAS-OTTO erhaltenen weinsäuren alkoholischen Extrakt auf dem Wasserbad ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml H₂O auf. Die wäßrige Lösung wird mit NaCl gesättigt, mit NaOH gegen Lackmus alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat (etwa 400 ml) wird in einer Vorlage aufgefangen, die 50 ml 0,5 n Salzsäure enthält. Dann engt man stark ein und füllt auf ein definiertes Volumen auf. Man schüttelt einen aliquoten Teil dieser Lösung mit Äther aus und verwirft den Ätherextrakt. Dann macht man die Lösung mit NaOH alkalisch und extrahiert zweimal mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit wenig Wasser gewaschen und dann mit 10 ml 0,1 n Salzsäure ausgeschüttelt. Man verdampft die salzsaure Lösung zur Trockne und benutzt den Rückstand für die Nachweisreaktionen. Benzedrin gibt die allgemeinen Alkaloidreaktionen mit KRAUTS, WAGNERS und MAYERS Reagenzien; es gibt mit MARQUISreagens einen ziegelroten Niederschlag, der allmählich braun und dann schmutzigrün wird. Mit der abgeänderten MOHLERSchen Reaktion auf Benzoesäure² gibt Benzedrin eine purpurrote Farbe. Beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitranilin entsteht ein roter Farbstoff, der in n-Butanol löslich ist. Das Benzoylderivat schmilzt bei 134—135° C.

Die von J. H. CANNON³ und G. L. KEENAN⁴ angegebenen Mikroreaktionen wurden vom Verf. zur Erhöhung der Empfindlichkeit etwas modifiziert: 1. 1 Tropfen einer 0,2% igen wäßrigen Lösung von Benzedrinhydrochlorid wird auf einem Objektträger eingedampft und nacheinander mit einem halben Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 Tropfen einer 5% igen Platinchloridlösung versetzt. Nach 5 min entstehen vom Rande her nadelförmige, sich kreuzende Kristalle, die sich allmählich in Form von Stechpalmenblättern ausbreiten. — 2. Man versetzt den wie oben erhaltenen Rückstand nach dem Abkühlen mit einem Mikrotropfen einer 5% igen Goldchloridlösung und rührt mit einem Glasstab stark um. Benzedrin gibt viereckige gelbe Kristalle von unterschiedlicher Größe.

Zur quantitativen Bestimmung von Benzedrin werden 3 Methoden angegeben: 1. Volumetrische Bestimmung: Der Chloroformextrakt (siehe oben) wird mit einer abgemessenen Menge 0,02 n Schwefelsäure ausgeschüttelt und die überschüssige Säure gegen Methylrot zurücktitriert. 1 ml 0,02 n Säure entspr. 2,70 mg Benzedrin oder 3,68 mg Benzedrinsulfat. 2. Colorimetrische Bestimmung: Die salzsaure Lösung des Benzedrinhydrochlorids wird zur Trockne verdampft. Man nimmt den Rückstand mit 1 ml H₂O auf und kuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin. Der rote Farbstoff wird mit n-Butanol extrahiert und die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung bei 530 m μ gemessen. Die gravimetrischen Methoden (Benzoylierung oder Fällung als Oxalat) mögen im Original nachgelesen werden.

H. SPERLICH.

¹ Analyst (London) **77**, 135 (1952). Govern. Anal. Lab., Colombo, Ceylon.

² ILLING, E. T.: Analyst (London) **57**, 224 (1932) und **65**, 3 (1940); vgl. diese Z. **94**, 57 (1933) und **124**, 359 (1942).

³ J. Assoc. off. agric. Chemists **24**, 803 (1941).

⁴ J. Assoc. off. agric. Chemists **25**, 830 (1942).